Série A, nº 3802
Nº d'Ordre :
4653

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Nino BOCCARA

1ère **THESE.** — "Étude de l'effet Compton et des ondes élastiques dans les cristaux de sylvine".

2ème **THESE.** — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le *18 Décembre 1961* **devant la Commission d'examen.**

M. WYART *Président.*

M. LAVAL
M. LUCAS R. } *Examinateurs.*
M. CURIEN

Série A, n° 3802
N° d'Ordre :
4653

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Nino BOCCARA

1ère **THESE.** – "Étude de l'effet Compton et des ondes élastiques dans les cristaux de sylvine".

2ème **THESE.** – Propositions données par la Faculté.

Soutenues le *18 Décembre 1961* **devant la Commission d'examen.**

M. WYART *Président.*

M. LAVAL
M. LUCAS R. } *Examinateurs.*
M. CURIEN

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

anvier 1961)

- PROFESSEURS -

Doyen : **M. ZAMANSKY**

JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
E BROGLIE	T	Théories physiques.
RENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.
ERES	T	Mécanique des fluides et applications.
OURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
LANTEFOL	T	Botanique.
RASSE	T	Evolution des êtres organisés.
REVOST	T	Chimie organique.
OULIGAND	T	Analyse appliquée à la Géométrie.
HAUDRON	T	Chimie appliquée.
YART	T	Minéralogie et Cristallographie.
EISSIER	T	Zoologie.
ANGENOT	T	Biologie végétale (ORSAY).
UGER	T	Physique quantique et relativité.
ONNIER	T	Physiologie des fonctions.
VETEAU	T	Paléontologie.
OCARD	T	Physique (E.N.S.).
ARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).
AFFITTE	T	Chimie générale.
AVARD	T	Géométrie supérieure.
OULOMB	T	Physique du Globe.
lle COUSIN	T	Biologie.
HRETIEN	T	Chimie minérale.
RACH	T	Zoologie.
ASTLER	T	Physique (E.N.S.).
PHRUSSI	T	Génétique.
VIERE	T	Géologie (ORSAY).
AUTHERET	T	Biologie (P.C.B.).
UCAS R.	T	Recherches physiques.
HOMAS A.	T	Biologie cellulaire.
RNULF	T	Optique appliquée.
ORAND	T	Physique Enseignement.
OLEILLET	T	Physique (P.C.B.).
ORTIER	T	Mécan. expérimentale des fluides.
ANJON	T	Astronomie.
ETIT	T	Biologie maritime.
UENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
ALLIEN	T	Embryologie.
CHHORN	T	Biologie végétale (P.C.B.).
E CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
lle CAUCHOIS	T	Chimie physique.
IELLIER	T	Physique du Globe.
HERITIER	T	Biologie Générale (ORSAY).
RIVET	T	Radioélectricité (ORSAY).
ONCIN	T	Mécanique générale.
UBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
QUELET	T	Chimie organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Pétrographie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
WIEMANN	T	Chimie organique et struct.
JACQUINOT	T	Spectroscopie (ORSAY).
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES	T	Théories physiques.
PRUVOST	T	Géologie.
AMIEL	T	Chimie des solides.
HOCART	T	Minéralogie et cristallogr.
J.-P. MATHIEU	T	Recherches physiques.
COUTEAUX	T	Biol. animale (P.C.B.).
MAY	T	Zoologie (ORSAY).
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie.
FELDMANN	T	Biologie végétale (P.C.B.).
GUINIER	T	Physique des solides (ORSAY).
JOST	T	Physiologie comparée.
FORTET	T	Calcul des probabilités.
SCHWARTZ	T	Calcul diff. et intégral.
CHOUARD	T	Physiologie végétale.
MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).
BRELOT	T	Calcul différentiel.
NORMANT	T	Synthèse organique générale.
BENARD	T	Chimie (E.N.S.C.P.).
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
DUGUE	T	Statistiques mathématiques.
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiologie végétale (E.N.S.).
MARECHAL	T	Optique théorique et appl.
KIRRMANN	T	Théories chimiques.
CHADEFAUD	T	Botanique.
Mlle LE BRETON	T	Physiologie.
SALEM	T	Mathématiques générales.
LELONG	T	Mathématiques générales.
DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
PISOT	T	Calcul des probabilités.
ROCH	T	Géologie.
SCHATZMAN	T	Astrophysique.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.

LENNUIER	T	Physique (P.C.B.).
RIZET	T	Génétique (ORSAY).
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
Mme TONNELAT	T	Relativité.
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
SOUCHAY	T	Chimie (P.C.B.).
AIGRAIN	T	Electrotechnique générale.
BRUSSET	T	Chimie minérale.
M. LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies (ORSAY).
Mme CHAIX	T	Chimie biologique.
Mme HUREL-PY		Biologie végétale (P.C.B.).
PIAUX	T	Chimie (S.P.C.N.).
BRUN	T	Mécan. expérimentale des fluides.
LEDERER	T	Chimie biologique.
Mme DUBREIL	T	Mathématiques (Agreg.).
Mme LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
COTTE	T	Physique (M.P.C.).
DUBOIS J.-E.	T	Chimie (M.P.C.).
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
MICHEL André	T	Chimie minérale (ORSAY).
OLMER	T	Energétique générale.
ROUAULT	T	Physique.
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ	T	Chimie physique.
BROSSEL	T	Physique atomique.
BUSER		Biologie animale (P.C.B.).
CAMUS		Biologie végétale (P.C.B.).
CASTAING	T	Physique (ORSAY).
CURIEN	T	Minéralogie et cristallogr.
MOYSE	T	Physiologie végétale (ORSAY).
PANNETIER	T	Chimie (ORSAY).
POSSOMPES	T	Biologie animale (P.C.B.).
PULLMANN		Chimie théorique.
TEILLAC	T	Physique nucléaire et Radioactivité (ORSAY).
TONNELAT		Biologie physico-chim.
VILLE	T	Econométrie.
WILLEMART		Chimie (P.C.B.).
DODE	T	Chimie (ORSAY).
FREYMANN	T	Physique (S.P.C.N.).
GUINOCHET	T	Biologie végétale (ORSAY).
ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).
Mlle JOSIEN	T	Chimie (P.C.B.).
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
ARNOULT	T	Electronique (ORSAY).
CHAPELLE	T	Physique (ORSAY).
DELANGE	T	Mathématiques (ORSAY).
DENY	T	Mathématiques générales (ORSAY).
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
LUCAS G.	T	Géologie.
ALLARD	T	Chimie physique.
BERTHELOT	T	Physique fondamentale des hautes énergies (ORSAY).
BRICARD	T	Météorologie.
Mme ALBE-FESSARD		Psychophysiologie.
FRIEDEL		Physique des solides (ORSAY).
M. JULIA		Chimie organique structurale.
LENDER		Biologie animale (S.P.C.N.) ORSAY.
MAGAT		Physico-chimie des rayonnements.
Mlle QUINTIN	T	Electrochimie.
MONOD	T	Biochimie cellulaire.
BENOIT	T	Physiologie animale (ORSAY).
DE POSSEL	T	Analyse numérique.
CHARLOT	T	Chimie analytique
HAISSINSKY	T	Radiochimie.
LEMEE	T	Physiologie B.M.P.V. (ORSAY).
GUERIN	T	Chimie (ORSAY).
CHATELET M.		Chimie (P.C.B.).
JEAN		Physique (ORSAY).
MATTLER	T	Physique (ORSAY).
MICHEL Louis		Physique théor. (ORSAY).
RUMPF		Chimie (P.C.B.).
BERGERARD		Biol. anim. (S.P.C.N.) (ORSAY).
BERTEIN		Electronique (ORSAY).
BOUISSIERES		Chimie des radioéléments (ORSAY)
Mme COUTURE		Thermodynamique et mécanique physique.
ELLENBERGER		Géologie appliquée.
FRANC		Biol. animale (P.C.B.).
SCHNELL		Botanique tropicale (ORSAY).
STOLKOWSKI		Biol. animale (P.C.B.).
ACHER		Chimie biol. (ORSAY).
BAUDOIN		Biologie.
BEAUMONT		Biologie animale.
BLAMONT		Géophysique ionosphère.
BOURREAU		Biologie végétale (S.P.C.N.) (ORSAY).
CURIE D.		Physique (M.G.P.).
DURAND-DELGA		Géologie.
FREON		Chimie organique (ORSAY).
HELLER		Physiologie végétale.
TORTRAT		Calcul des probabilités.
CAILLEUX		Géologie (S.P.C.N.).
MAGNAN	T	Physique (P.C.B.).
DAUDEL		Mécanique ondulatoire appliquée à la Chimie théorique et à la Physique nucléaire.
Mlle FOURCROY		Biologie végétale (S.P.C.N.).
BARRAUD		Physiologie cellulaire.
NOIROT		Evolution des êtres organisés.
Mme Foures-Bruhat	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.
Mlle VEIL		Physiologie générale.
LWOFF	T	Microbiologie.
SIESTRUNSCK	T	Mécanique physique et expérimentale
LACOMBE	T	Métallurgie (ORSAY).
BROCHARD	T	Physique P.C.B. (ORSAY).
CABANNES	T	Mécanique générale.
LESIEUR	T	Mathématiques M.P.C. (ORSAY).
MAZET	T	Mécanique générale (ORSAY).

Secrétaire général : R. POULLAIN

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538123_0007

INTRODUCTION

L'objet de ce travail est l'étude de la diffusion faible des rayons X par un cristal de sylvine maintenu à basse température. Cette diffusion, observée entre les réflexions sélectives de Bragg, est provoquée par l'agitation thermique et l'effet Compton.

A la suite de J. Laval (1939), qui le premier entreprit une étude systématique de la diffusion des rayons X par les cristaux et montra comment il était possible de remonter des résultats expérimentaux aux fréquences des oscillations atomiques, de nombreux travaux furent consacrés à des études analogues : Olmer (Al, 1948); Curien (Fe α, 1952); Cole et Warren (Laiton β, 1952) (Cl Ag,1953); Joynson (Zn, 1954); Mériel (Cl Na, Cl K, 1955); Jacobsen (Cu, 1955); Walker (Al, 1956); Cribier (F_2 Ca, 1956); Learn (Si, 1956); Champier (Li, 1958).

L'intérêt de l'étude de la diffusion par la sylvine provient du fait qu'il est possible d'obtenir des renseignements sur les oscillations atomiques du genre "optique", la sylvine étant un des cristaux biatomiques le plus favorable pour l'interprétation des résultats expérimentaux.

Dans une première partie, après avoir rappelé l'essentiel de la théorie de la dynamique cristalline et de la théorie de la diffusion des rayons X, nous indiquerons les problèmes qui se posent dans le cas particulier des cristaux ioniques en prenant pour exemple un cristal de sylvine. Une seconde partie traitera des appareils utilisés, des mesures et des methodes d'interprétation des résultats expérimentaux obtenus. Nous proposerons un champ de forces interatomiques pour le cristal de sylvine.

1ère Partie

ETUDE THEORIQUE

I Dynamique cristalline - Généralités

II Application à la sylvine

III La diffusion des rayons X

I DYNAMIQUE CRISTALLINE

GENERALITES

La connaissance du champ de forces règnant dans un cristal détermine complètement le spectre des fréquences des ondes élastiques qui s'y propagent. De nombreuses études ont eté consacrées à ce problème (1) (2) (3) (Born 1915 ; Laval 1952, 1959). Aussi rappellerons-nous brièvement l'essentiel de la theorie de la dynamique cristalline.

La position d'un atome sera définie par trois translations

$$\vec{m} + \vec{j} + \vec{u}^{m}_{j}$$

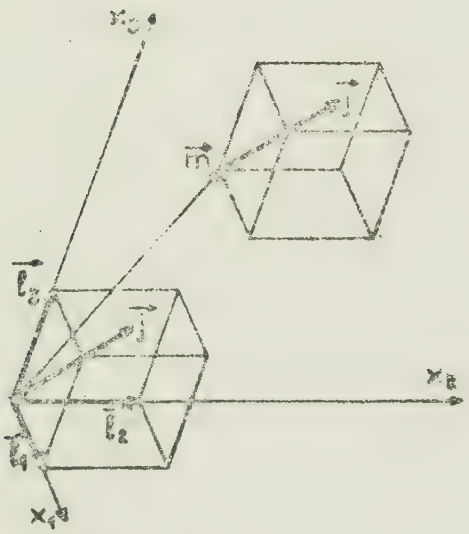


Fig. 1

La première $\vec{m}$, est une translation du réseau cristallin; la seconde $\vec{j}$ est inscrite dans la maille; la troisième $\vec{u}^{m}_{j}$ exprime le déplacement de l'atome à partir de sa position $\vec{m} + \vec{j}$.

Pour simplifier, nous appellerons atome mj l'atome dont la position moyenne se trouve à l'extrémité du vecteur $\vec{m} + \vec{j}$ (fig. 1).

En accomplissant un déplacement $\vec{u}^{p}_{k}$ à partir de sa position moyenne un atome pk exerce sur un atome mj ayant lui-même effectué un déplacement $\vec{u}^{m}_{j}$, une force de rappel de composantes :

$$f^{m-p}_{\alpha\, j\, k} = -\sum_{\beta} C^{m-p}_{\alpha\, \beta\, j\, k}\,(u^{m\beta}_{j} - u^{p\beta}_{k}) \,. \qquad (\alpha\,,\ \beta = 1,\ 2,\ 3)$$

Les constantes de rappel $C_{j\ k}^{m-p}{}_{\alpha\ \beta}$ forment un tenseur d'ordre 2 covariant et symétrique en α et β [4] (Laval 1957). La force de rappel globale appliquée sur l'atome mj s'écrit :

$$F_{j\ \alpha}^{m} = -\sum_{pk}{}' \sum_{\beta} C_{j\ k\ \alpha\ \beta}^{m-p} \left(u_{j}^{m\ \beta} - u_{k}^{p\ \beta}\right)$$

La sommation sur p et k est étendue à tous les atomes du cristal hormis l'atome mj ce que rappelle l'accent affecté au signe de sommation.

Si on pose

$$C_{j\ j\ \alpha\ \beta}^{m-m} = -\sum_{pk}{}' C_{j\ k\ \alpha\ \beta}^{m-p}$$

la force globale s'exprime :

$$F_{j\ \alpha}^{m} = \sum_{pk} \sum_{\beta} C_{j\ k\ \alpha\ \beta}^{m-p}\ u_{k}^{p\ \beta}$$

ce qui lève la restriction sur la sommation sur p et k .

Le principe fondamental de la dynamique appliqué à l'atome mj permet d'étudier son mouvement :

$$(1) \qquad \mu_j\ \ddot{u}_{j}^{m\ \alpha} - \sum_{pk} \sum_{\beta} C_{j\ k\ \alpha\ \beta}^{m-p}\ u_{k}^{p\ \beta} = 0$$

μ_j étant la masse de l'atome j .

Pour un cristal de N atomes on a ainsi 3N équations.

Pour obtenir des solutions sous forme d'ondes harmoniques planes, posons :

$$u_{j}^{m\ \alpha} = \frac{v_{j}^{\alpha}}{\sqrt{\mu_j}} \exp.\ i\ 2\pi \left[\nu t - \vec{S}\left(\overrightarrow{m + j}\right)\right]$$

$\vec{U}_j$ est le vecteur caractérisant l'oscillation accomplie par l'atome j .

$\vec{S}$ est le vecteur d'onde.

En portant dans (1) on obtient :

$$(2) \qquad \omega^2 U_j^{\alpha} + \sum_{k\beta} \gamma_{\alpha\beta}^{jk} U_k^{\beta} = 0$$

où

$$\omega = 2\pi\nu$$

et

$$(3) \qquad \gamma_{\alpha\beta}^{jk} = \sum_b \frac{C_{\alpha\beta}^{j\,k\,b}}{\sqrt{P_j P_k}} \exp. i\,2\pi \vec{S}\,(\overrightarrow{b + j - k}) \qquad (\overrightarrow{b} = \overrightarrow{m - p})$$

Les termes $\gamma_{\alpha\beta}^{jk}$ sont les éléments d'une matrice hermitienne d'ordre 3g x 3g, dite "matrice de Fourier". g est le nombre d'atomes par maille élémentaire.

La matrice de Fourier est une fonction périodique du vecteur d'onde $\vec{S}$. Ces périodes sont celles du réseau polaire. Les vecteurs d'onde fondamentaux (ceux de plus petit module) sont donc inscriptibles dans une première zone de Brillouin.

Les équations (2) ne sont compatibles que si l'on a

$$(4) \qquad \text{Dét.} \left[\omega^2 I + \Gamma \right] = 0$$

où I désigne la matrice unité d'ordre 3g x 3g
et Γ la matrice de Fourier.

L'équation (4) définit 3g fréquences par vecteur d'onde $\vec{S}$. Sur ces 3g oscillations, 3 sont du genre "acoustique", c'est-à-dire que leurs fréquences tendent vers zéro quand le vecteur d'onde tend vers zéro et 3(g-1) sont du genre "rapide" ou "optique", leurs fréquences tendant vers des valeurs non nulles quand le vecteur d'onde tend

vers zéro.

En désignant par n le nombre de motifs cristallins ($N = ng$) on voit qu'il existe n vecteurs d'onde $\vec{S}$ indépendants. Ces n vecteurs sont déterminés par les conditions aux limites adoptées. Le nombre de motifs cristallins étant très grand, l'influence des conditions choisies est en réalité négligeable. Aussi, à la suite de Born et von Karman, adopte-ton des conditions dites "cycliques" qui ont l'intérêt de simplifier certains calculs. Les affixes des vecteurs d'ondes qu'elles déterminent formant un reseau, le réseau de Gibbs, ce qui conduit à une densité des affixes constante.

II - APPLICATION A LA SYLVINE

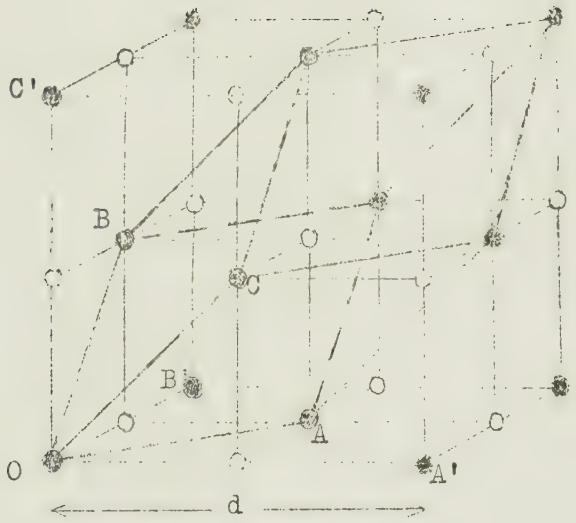


Fig. 2

Le réseau de la sylvine (fig.2) est cubique à faces centrées, et identique à celui du chlorure de sodium. La maille élémentaire est rhomboédrique, elle contient deux ions, un de chlore et un de potassium.

Le réseau réciproque (fig.3) est cubique centré et sa première zone de Brillouin est un cuboctaèdre, (fig. 4).

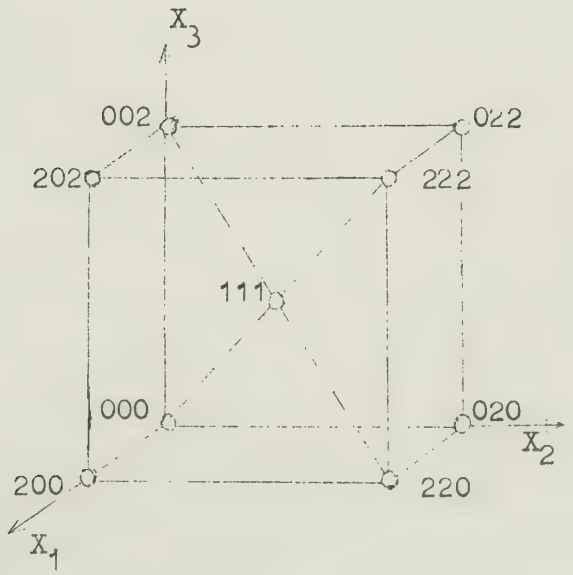


Fig. 3

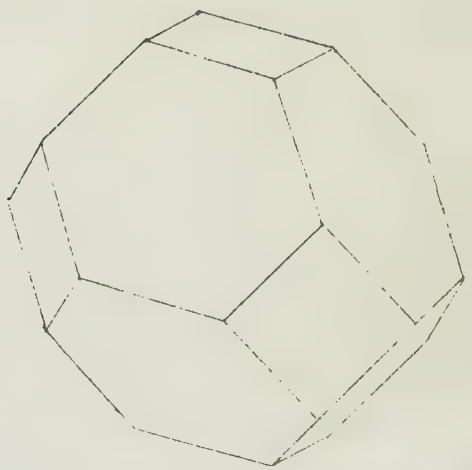


Fig. 4

1 - INFLUENCE DE LA SYMETRIE DU MILIEU CRISTALLIN

Le réseau n'est rigoureusement périodique que si les atomes occupent leurs positions moyennes. Les coefficients $C^{m-p}_{j\ k\ \alpha\ \beta}$, étant fonctions de ces positions moyennes, sont donc soumis à la symétrie du milieu cristallin.

Deux problèmes se posent :

1° - Les atomes mj et pk étant sur un élément de symétrie du milieu cristallin, quelle est la forme réduite du tenseur $C^{m-p}_{j\ k\ \alpha\ \beta}$?

2° - Connaissant le tenseur $C^{m-p}_{j\ k\ \alpha\ \beta}$ pour deux atomes mj et pk, comment obtenir ceux relatifs à des couples d'atomes se déduisant de mj et pk par des opérations de symétrie ?

De nombreux auteurs ont indiqué différentes méthodes utilisant le calcul matriciel ou la théorie des groupes pour résoudre ces problèmes. Ces méthodes sont relativement longues et nécessitent un appareil mathématique assez élaboré. Fumi [5] et Juretschke [6] emploient pour réduire les composantes d'un tenseur, une méthode très simple, dite "d'inspection directe". Leur méthode s'adapte facilement à nos deux problèmes.

Lorsqu'on choisit un repère orthonormé, on peut confondre les composantes contrevariantes et covariantes d'un tenseur. La méthode d'inspection directe repose sur la remarque suivante : la règle de changement d'axe d'un tenseur d'ordre n $T_{\alpha\ \beta \cdots \lambda}$ est la même que celle d'un tenseur particulier d'ordre n obtenu comme produit de n vecteurs, soit : $x_\alpha\ x_\beta \cdots x_\lambda$. Notons de suite qu'il ne faut pas tenir compte de la commutativité du produit des coordonnées car ceci supposerait certaines symétries du tenseur T qui n'existent peut-être pas. Comme pour la grande majorité des cristaux les opérations de symétrie

reviennent à permuter les axes entre eux, en conservant ou en changeant leur sens, et ceci est le cas de la sylvine, on voit qu'il est beaucoup plus simple de raisonner sur le produit de coordonnées.

1.1 - 1er problème. Exemple :

1.1.1 - Les deux atomes sont sur l'axe quaternaire, par exemple Ox_3 . La rotation d'un quart de tour autour de Ox_3 se traduit par la permutation :

$$x_1 \longrightarrow x_2 \quad ; \quad x_2 \longrightarrow -x_1 \quad ; \quad x_3 \longrightarrow x_3$$

On en déduit que :

$$\begin{bmatrix} x_1 x_1 & x_1 x_2 & x_1 x_3 \\ x_2 x_1 & x_2 x_2 & x_2 x_3 \\ x_3 x_1 & x_3 x_2 & x_3 x_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_2 x_2 & -x_2 x_1 & x_2 x_3 \\ -x_1 x_2 & x_1 x_1 & -x_1 x_3 \\ x_3 x_2 & -x_3 x_1 & x_3 x_3 \end{bmatrix}$$

Le tenseur symétrique $C_{\alpha\,\beta}$ est donc de la forme :

$$\begin{bmatrix} C_{11} & 0 & 0 \\ 0 & C_{11} & 0 \\ 0 & 0 & C_{33} \end{bmatrix}$$

1.1 2 - Si on considère deux atomes situés sur un axe binaire, on a la permutation :

$$x_1 \longrightarrow x_2 \quad ; \quad x_2 \longrightarrow x_1 \quad ; \quad x_3 \longrightarrow -x_3$$

et on trouve que le tenseur $C_{\alpha\,\beta}$ est de la forme :

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & 0 \\ C_{12} & C_{11} & 0 \\ 0 & 0 & C_{33} \end{bmatrix}$$

1.1. 3 - Enfin, si on considère deux atomes situés sur un axe ternaire on a la permutation :

$$x_1 \longrightarrow x_2 \quad ; \quad x_2 \longrightarrow x_3 \quad ; \quad x_3 \longrightarrow x_1$$

et le tenseur $C_{\alpha\,\beta}$ est de la forme :

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} \end{bmatrix}$$

1.2. - 2ème problème. Exemples :

1.2. 1 - Considérons tout d'abord les couples mp, pk, et mj, p'k tels que pk et p'k soient symétriques par rapport à mj. Cette symétrie est représentée par la permutation des axes suivante :

$$x_1 \longrightarrow -x_1 \quad ; \quad x_2 \longrightarrow -x_2 \quad ; \quad x_3 \longrightarrow -x_3$$

Le tenseur $C_{\alpha\,\beta}$ étant d'ordre 2, rien ne change et on a :

$$\overset{m-p}{C_{\alpha\,\beta}^{j\,k}} = \overset{m-p'}{C_{\alpha\,\beta}^{j\,k}}$$

1.2. 2 - La solution du premier problème nous a indiqué la forme du tenseur relatif à deux atomes situes sur l'axe ternaire, disons pour préciser, les deux atomes situés aux points de coordonnées (0, 0, 0) et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Pour obtenir le tenseur relatif aux atomes situés en (0, 0, 0) et $(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ il suffit de considérer la permutation

$$x_1 \longrightarrow -x_1 \quad ; \quad x_2 \longrightarrow x_2 \quad ; \quad x_3 \longrightarrow x_3$$

et le tenseur est de la forme :

$$\begin{bmatrix} C_{11} & -C_{12} & -C_{12} \\ -C_{12} & C_{11} & C_{12} \\ -C_{12} & C_{12} & C_{11} \end{bmatrix}$$

Nous nous limiterons à ces exemples qui montrent bien l'efficacité de la méthode.

2 - LA MATRICE DE FOURIER DE LA SYLVINE

Nous distinguerons deux cas :

1° - Le vecteur d'onde $\vec{S}$ a une direction quelconque

2° - Le vecteur d'onde $\vec{S}$ est dirigé suivant un axe de symétrie du réseau cristallin.

2.1 - Propriétés générales de la matrice de Fourier

2.1.1 - Tous ces termes sont réels.

Chaque atome étant centre de symétrie

$$C^{\,b}_{\alpha\beta}(j,k) = C^{\,-b}_{\alpha\beta}(j,k) \qquad (b = m-p)$$

ce qui permet de grouper deux à deux les termes de la somme définissant la matrice de Fourier et de faire disparaître ainsi tous les termes imaginaires.

2.1.2 - Elle est symétrique.

Etant à la fois hermitienne et réelle cette propriété est

2.1.3 - Chacune des sous-matrices carrées d'ordre 3 x 3 $\left[\gamma^{jk}\right]$ est elle-même symétrique.

Ce fait est une conséquence immédiate de la symétrie en α et β du tenseur $C_{j\ k}^{m-p}{}_{\alpha\ \beta}$.

La forme la plus générale de la matrice de Fourier de la sylvine est donc la suivante :

γ^{jj}	A_1	D_1	E_1	A	D	E	γ^{jk}
	D_1	B_1	F_1	D	B	F	
	E_1	F_1	C_1	E	F	C	
γ^{kj}	A	D	E	A_2	D_2	E_2	γ^{jk}
	D	B	F	D_2	B_2	F_2	
	E	F	C	E_2	F_2	C_2	

La matrice de Fourier étant réelle, ses vecteurs propres le seront aussi. Ceci signifie que pour les ions situés dans un même plan d'onde, les oscillations de deux ions différents seront soit en phase, soit en opposition de phase.

2.2 - Formes particulières de la matrice de Fourier.

Résolution de l'équation aux fréquences.

La matrice de Fourier étant d'ordre 6 x 6, l'équation aux fréquences est, en général, du 6^{è} degré. Cependant, lorsque le vecteur d'onde $\vec{S}$ est dirigé suivant un des axes de symétrie du réseau réciproque, la matrice de Fourier prend des formes simples et l'équation aux fréquences se décompose en trois équations du second degré.

$\vec{S}$ étant dirigé suivant un certain axe de symétrie, l'opération de symétrie autour de cet axe conserve les produits scalaires $\vec{S}.\overrightarrow{(b+j-k)}$. La matrice de Fourier est donc constituée de sous-matrices

ayant la même structure que les tenseurs $C^{m-p}_{j\,k}$ relatifs à un couple de points situés sur l'élément de symétrie correspondant.

Cette remarque nous permet d'écrire directement les différentes formes de la matrice de Fourier de la syntaxie.

2.2. 1 - $\vec{S}$ est dirigé suivant l'axe quaternaire 001.

Posons :

$$\gamma^{jj}_{11} = A_j \qquad \gamma^{kk}_{11} = A_k \qquad \gamma^{jk}_{11} = A$$

$$\gamma^{jj}_{33} = B_j \qquad \gamma^{kk}_{33} = B_k \qquad \gamma^{jk}_{33} = B$$

La matrice de Fourier s'écrit :

$$\begin{bmatrix} A_j & 0 & 0 & A & 0 & 0 \\ 0 & A_j & 0 & 0 & A & 0 \\ 0 & 0 & B_j & 0 & 0 & B \\ A & 0 & 0 & A_k & 0 & 0 \\ 0 & A & 0 & 0 & A_k & 0 \\ 0 & 0 & B & 0 & 0 & B_k \end{bmatrix}$$

L'équation aux fréquences se décompose alors en deux équations :

$$1^\circ \qquad (B_j + \omega^2)\,(B_k + \omega^2) - B^2 = 0$$

$$2^\circ \qquad \left[(A_j + \omega^2)\,(A_k + \omega^2) - A^2\right]^2 = 0$$

En écrivant les équations aux vecteurs propres on voit aisément que la première équation donne les pulsations acoustiques et optiques longitudinales et que la deuxième équation donne les pulsations acoustiques et optiques transversales. Les vis et vos transversales sont dégénérées.

Les rapports des vecteurs propres sont respectivement :

$$\frac{U_j}{U_k} = -\frac{B}{B_j+\omega^2} = -\frac{B_k+\omega^2}{B}$$

et

$$\frac{U_j}{U_k} = -\frac{A}{A_j+\omega^2} = -\frac{A_k+\omega^2}{A}$$

2.2. 2 - $\vec{S}$ ost dirigé suivant l'axe binaire.

Posons :

$$\gamma^{jj}_{11} = A_j \qquad \gamma^{kk}_{11} = A_k \qquad \gamma^{jk}_{11} = A$$

$$\gamma^{jj}_{33} = B_j \qquad \gamma^{kk}_{33} = B_k \qquad \gamma^{jk}_{33} = B$$

$$\gamma^{jj}_{12} = C_j \qquad \gamma^{kk}_{12} = C_k \qquad \gamma^{jk}_{12} = C$$

La matrice de Fourier s'écrit :

$$\begin{bmatrix} A_j & C_j & 0 & A & C & 0 \\ C_j & A_j & 0 & C & A & 0 \\ 0 & 0 & B_j & 0 & 0 & B \\ A & C & 0 & A_k & C_k & 0 \\ C & A & 0 & C_k & A_k & 0 \\ 0 & 0 & B & 0 & 0 & B_k \end{bmatrix}$$

L'équation aux fréquences se décompose en trois équations du second degré :

1° $$(A_j + C_j + \omega^2)(A_k + C_k + \omega^2) - (A + C)^2 = 0$$

Ces fréquences sont celles des oscillations acoustiques et optiques longitudinales. Le rapport des vecteurs propres correspondants est :

$$\frac{U_j}{U_k} = -\frac{A + C}{A_j + C_j + \omega^2} = -\frac{A_k + C_k + \omega^2}{A + C}$$

2° $$(A_j - C_j + \omega^2)(A_k - C_k + \omega^2) - (A - C)^2 = 0$$

Ces fréquences sont celles des oscillations acoustiques et optiques transversales parallèles à l'axe binaire $\bar{1}\ 1\ 0$. Le rapport des vecteurs propres correspondants est :

$$\frac{U_j}{U_k} = -\frac{A - C}{A_j - C_j + \omega^2} = -\frac{A_k - C_k + \omega^2}{A - C}$$

3° $$(B_j + \omega^2)(B_k + \omega^2) - B^2 = 0$$

Ces fréquences sont celles des oscillations acoustiques et

optiques transversales parallèles à l'axe quaternaire 0 0 1 .
Le rapport des vecteurs propres correspondants est :

$$\frac{U_j}{U_k} = -\frac{B}{B_j+\omega^2} = -\frac{B_k+\omega^2}{B}$$

2.2. 3 - $\vec{S}$ est dirigé suivant l'axe ternaire 1 1 1 .

Posons :

$$\gamma^{jj}_{11} = A_j \qquad \gamma^{kk}_{11} = A_k \qquad \gamma^{jk}_{11} = A$$

$$\gamma^{jj}_{12} = C_j \qquad \gamma^{kk}_{12} = C_k \qquad \gamma^{jk}_{12} = C$$

La matrice de Fourier s'écrit :

$$\begin{bmatrix} A_j & C_j & C_j & A & C & C \\ C_j & A_j & C_j & C & A & C \\ C_j & C_j & A_j & C & C & A \\ A & C & C & A_k & C_k & C_k \\ C & A & C & C_k & A_k & C_k \\ C & C & A & C_k & C_k & A_k \end{bmatrix}$$

L'équation aux fréquences se décompose en deux équations.

1° $(A_j + 2\,C_j + \omega^2)(A_k + 2\,C_k + \omega^2) - (A + 2\,C)^2 = 0$.

qui correspond aux ondes longitudinales avec un rapport :

$$\frac{U_j}{U_k} = -\frac{A + 2C}{A_j + 2C_j + \omega^2} = -\frac{A_k + 2C_k + \omega^2}{A + 2C}$$

2° $$\left[(A_j - C_j + \omega^2)(A_k - C_k + \omega^2) - (A - C)^2\right]^2 = 0$$

qui correspond aux ondes transversales avec un rapport :

$$\frac{U_j}{U_k} = -\frac{A - C}{A_j - C_j + \omega^2} = -\frac{A_k - C_k + \omega^2}{A - C}$$

Ici encore les vibrations transversales sont dégénérées.

3. - OSCILLATIONS PRINCIPALES

Ce sont les oscillations stationnaires des atomes. Elles peuvent être considérées comme la limite d'oscillations progressives dont le vecteur d'onde $\vec{S}$ tend vers zéro, l'expression générale de l'élongation de l'atome mj :

$$\frac{\vec{U_j}}{\sqrt{M_j}} e^{i\,2\pi\left[\nu t - \vec{S}.\overrightarrow{(m+j)}\right]}$$

devient, dans ce cas particulier :

$$\frac{\vec{U_j}}{\sqrt{M_j}} e^{i\,2\pi\nu t}$$

Donc tous les atomes en position j effectuant la même

oscillation indépendamment de m. Ainsi, les g différents réseaux d'atomes oscillent comme des assemblages rigides les uns par rapport aux autres.

Revenons au cas de la sylvine et cherchons quelle est la forme de la matrice de Fourier lorsque le vecteur d'onde est nul.

L'étude précédente nous a indiqué que la matrice de Fourier était constituée de sous-matrices $\left[\gamma^{jk}\right]$ ayant la même structure que les tenseurs $C^{m-p}_{\alpha\ \beta}{}^{j\ k}$ relatifs à un couple d'atomes situés sur un axe de symétrie parallèle au vecteur d'onde $\vec{S}$.(II.2.2). Quand $\vec{S}$ tend vers zéro la matrice de Fourier tend vers la matrice Γ_o constituée de sous-matrices $\left[\gamma^{jk}_{o}\right]$ ayant la même structure qu'un tenseur de deuxième ordre réduit au maximum compte tenu de tous les éléments de symétrie du réseau cristallin.

Un tenseur du deuxième ordre compatible avec la symétrie cubique étant de la forme $T_{\alpha\beta} = T\,\delta_{\alpha\beta}$, où $\delta_{\alpha\beta}$ est le symbole de Kronecker, on en déduit que la matrice Γ_o a la forme suivante :

$$\Gamma_o = \begin{bmatrix}
-\frac{A}{r_1} & 0 & 0 & \frac{A}{\sqrt{r_1 r_2}} & 0 & 0 \\
0 & -\frac{A}{r_1} & 0 & 0 & \frac{A}{\sqrt{r_1 r_2}} & 0 \\
0 & 0 & -\frac{A}{r_1} & 0 & 0 & \frac{A}{\sqrt{r_1 r_2}} \\
\frac{A}{\sqrt{r_1 r_2}} & 0 & 0 & -\frac{A}{r_2} & 0 & 0 \\
0 & \frac{A}{\sqrt{r_1 r_2}} & 0 & 0 & -\frac{A}{r_2} & 0 \\
0 & 0 & \frac{A}{\sqrt{r_1 r_2}} & 0 & 0 & -\frac{A}{r_2}
\end{bmatrix}$$

où on a posé pour simplifier :

$$A = \sum_{b} C^{b}_{\alpha\alpha\, j\, k} \qquad j \neq k$$

Après quelques transformations élémentaires, l'équation aux fréquences principales

$$\text{Dét.} \left[\omega^2 I + \Gamma_o \right] = 0$$

s'écrit :

$$\left[\omega^2 - A \left(\frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2} \right) . \right]^3 \omega^6 = 0$$

On trouve donc deux racines triples :

L'une $\omega = 0$ se rapporte aux branches acoustiques des courbes de dispersion.

L'autre $\omega = \sqrt{A \left(\frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2} \right)}$ se rapporte aux branches optiques.

La conclusion est importante : les trois fréquences des oscillations rapides principales sont égales.

Les oscillations stationnaires n'étant pas accessibles à l'expérience, la majorité des auteurs préfèrent considérer des vecteurs d'onde très petits mais non nuls. Pour fixer les idées ils supposent que la longueur d'onde Λ correspondante est grande par rapport aux dimensions interatomiques, mais petite par rapport aux dimensions du cristal.

D'après le résultat précédent on pourrait croire que les fréquences optiques pilotées par ces vecteurs d'onde $\vec{S}$ très petits ne différeront qu'infiniment peu. Il n'en est rien. En effet, on montre alors que les champs polarisants des deux types d'ondes longitudinales et transversales sont différents, ce qui entraîne un dédoublement notable des fréquences des oscillations optiques. Cette

différence de fréquence entre les ondes transversales et longitudinales pour les cristaux ioniques fut indiquée pour la première fois par Lyddane et Herzfeld [7], puis par Fröhlich et Mott [8]. Lyddane, Sachs et Teller [9] établirent ensuite l'expression du rapport des fréquences longitudinaleset transversales.

$$\frac{\nu_o^L}{\nu_o^T} = \left(\frac{\varepsilon_o}{\varepsilon_\infty} \right)^{1/2}$$

où ε_o est la constante diélectrique statique

et ε_∞ la constante diélectrique pour un champ de haute fréquence.

Une théorie macroscopique due à Kun Huang [10] retrouve très simplement ce résultat.

Diverses tentatives ont été faites pour calculer complètement le spectre des frequences de cristaux ioniques comme le sel gemme et la sylvine.

Les premières tentatives sont celles de Kellermann [11] pour NaCl, et Iona [12] pour KCl. Tous deux tiennent compte d'une part d'actions coulombiennes à grande distance, et d'autre part d'actions répulsives entre proches voisins. Ils trouvent un dédoublement des fréquences très important, trop important même, supérieur à celui prévu par Lyddane, Sachs et Teller. Ce désaccord s'explique par le fait qu'ils négligent complètement la polarisation des ions qu'ils considèrent comme des charges ponctuelles.

Ces calculs ont été repris récemment par Lundqvist, Lundström, Tenerz et Waller [13] (1959). Ces auteurs améliorent les résultats de Kellermann et Iona en tenant compte de la polarisabilité des ions et de leurs charges effectives. Le concept de charge effective a été étudié en détail par Szigeti [14] qui, à l'aide de considérations macroscopiques, donne une formule reliant cette charge effective à des données empiriques bien connues. Les résultats de ces auteurs suédois montrent l'influence très importante de la

polarisation qui tend à réduire la valeur de la fréquence de l'oscillation principale longitudinale. Ils trouvent à 0°K pour la sylvine :

$$\nu_{oL} = 6{,}66.10^{12}\ s^{-1}$$

$$\nu_{oT} = 4{,}27.10^{12}\ s^{-1}$$

ce qui conduit à un rapport des fréquences

$$\frac{\nu_{oL}}{\nu_{oT}} = 1{,}56$$

La fréquence de l'oscillation transversale correspond bien à la fréquence d'absorption infra-rouge qui est égale à $4{,}24.10^{12}\ s^{-1}$ à la température ambiante. Le léger désaccord avec la formule de Lyddane, Sachs et Teller qui prévoit un rapport des fréquences égal à 1,48, peut provenir de la variation des fréquences avec la température.

4 - ETUDE D'UN CHAMP DE FORCES SIMPLIFIE

La matrice de Fourier n'est déterminée que si les coefficients $C_{j\ k\ \alpha\ \beta}^{m-p}$ sont connus. Certaines hypothèses sont nécessaires pour calculer les coefficients $C_{j\ k\ \alpha\ \beta}^{m-p}$ à partir des données expérimentales.

Nous décrirons le champ de forces qui règne à l'intérieur du cristal par la superposition d'un champ "tensoriel", soumis uniquement à la symétrie du milieu cristallin et très rapidement décroissant avec la distance, et d'un champ coulombien dont l'action se fait sentir à plus longue distance.(15)

La matrice de Fourier Γ sera donc la somme de deux matrices

- Γ_t correspondant à la partie tensorielle du champ,
- Γ_c correspondant à la partie coulombienne du champ.

4.1 - Partie tensorielle du champ de forces.

Dans le champ de forces tensoriel sont prises en compte toutes les interactions non coulombiennes : les forces de répulsion dues à la pénétration mutuelle des ions et les forces de Van der Waals entre les ions très proches voisins.

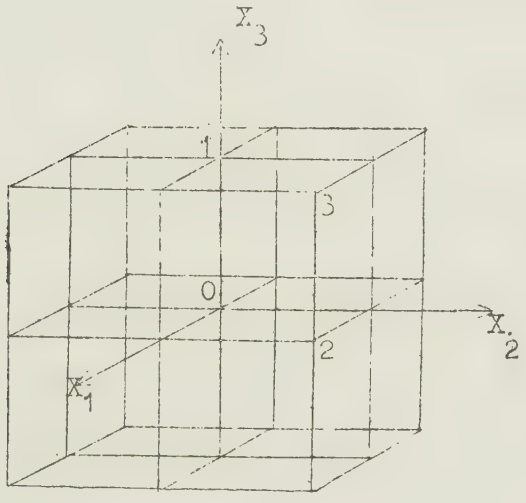


Fig. 5

Un ion O de chlore, par exemple, est entouré par 6 premiers voisins (potassium), 12 seconds voisins (chlore), 8 troisièmes voisins (potassium), etc...

Prenons les axes de coordonnées de la fig. 5. Les tenseurs $C^{m-p}_{j\,k\;\alpha\,\beta}$ relatifs aux couples :

ion O - ion 1 (1er voisin)
ion O - ion 2 (2ème voisin)
ion O - ion 3 (3ème voisin)

ont respectivement la forme :

$$\begin{bmatrix} \beta & 0 & 0 \\ 0 & \beta & 0 \\ 0 & 0 & \alpha \end{bmatrix} \qquad \begin{bmatrix} b & c & 0 \\ c & b & 0 \\ 0 & 0 & a \end{bmatrix} \qquad \begin{bmatrix} \gamma & \delta & \delta \\ \delta & \gamma & \delta \\ \delta & \delta & \gamma \end{bmatrix}$$

En tenant pour négligeable dans la partie tensorielle du champ de forces l'action des voisins plus éloignés que les troisièmes, on voit qu'il faut tout de même connaître 10 coefficients :

2 coefficients pour les premiers voisins (α , β)

3 coefficients pour les deuxièmes voisins potassium-potassium (a_1, b_1, c_1)

3 coefficients pour les deuxièmes voisins chlore-chlore (a_2, b_2, c_2)

2 coefficients pour les troisièmes voisins (γ, δ)

Dans tout ce qui suit, pour simplifier l'écriture, les ions de potassium seront symbolisés par le chiffre 1 et ceux de chlore par le chiffre 2 ; ainsi

$$\nu_K = \nu_1$$

$$\nu_{Cl} = \nu_2$$

$$\gamma \begin{matrix} K & Cl \\ 2 & 3 \end{matrix} = \gamma \begin{matrix} 12 \\ 23 \end{matrix} \text{ etc ...}$$

Nous poserons aussi :

$\frac{\pi}{d} \vec{S} = \vec{\sigma}$ de composantes σ_1, σ_2, σ_3 où $\vec{S}$ est le vecteur d'onde et d l'arête de la maille cubique du réseau de la sylvine.

Les éléments de la matrice de Fourier Γ_t s'écrivent alors :

$$\gamma_t \begin{matrix} 11 \\ 11 \end{matrix} = \frac{1}{\nu_1} \left\{ - \left[2\alpha + 4\beta + 4a_1 + 8b_1 + 8\gamma \right] + \ldots \right.$$

$$\ldots + 4b_1 \cos\sigma_1 \cos\sigma_2 + 4b_1 \cos\sigma_1 \cos\sigma_3 + 4a_1 \cos\sigma_2 \cos\sigma$$

$$\gamma_t \begin{matrix} 11 \\ 21 \end{matrix} = \gamma_t \begin{matrix} 11 \\ 12 \end{matrix} = -\frac{4}{\nu_1} c_1 \sin\sigma_1 \sin\sigma_2$$

$$\gamma_t \begin{matrix} 22 \\ 11 \end{matrix} = \frac{1}{\nu_2} \left\{ - \left[2\alpha + 4\beta + 4a_2 + 8b_2 + 8\gamma \right] + \ldots \right.$$

$$\ldots + 4b_2 \cos\sigma_1 \cos\sigma_2 + 4b_2 \cos\sigma_1 \cos\sigma_3 + 4a_2 \cos\sigma_2 \cos\sigma$$

$$\gamma_{t\ 21}^{22} = \gamma_{t\ 12}^{22} = -\frac{4}{\rho_2}\ c_2 \sin\sigma_1 \sin\sigma_2$$

$$\gamma_{t\ 11}^{12} = \gamma_{t\ 11}^{21} = \frac{1}{\sqrt{\rho_1 \rho_2}} \Big\{ 2\alpha \cos\sigma_1 + \ldots$$

$$\ldots + 2\beta(\cos\sigma_2 + \cos\sigma_3) + 8\gamma \cos\sigma_1 \cos\sigma_2 \cos\sigma_3 \Big\}$$

$$\gamma_{t\ 12}^{12} = \gamma_{t\ 21}^{12} = \gamma_{t\ 12}^{21} = \gamma_{t\ 22}^{21} = -\frac{8}{\sqrt{\rho_1 \rho_2}} \sin\sigma_1 \sin\sigma_2 \cos\sigma_3$$

les autres éléments étant obtenus par permutation circulaire.

4. 2 - Partie coulombienne du champ de forces.

Pour évaluer les forces de rappel ayant pour cause le champ coulombien et donc la polarisation électrique du milieu créé par les déplacements des ions du cristal, il est raisonnable de ne plus se limiter uniquement aux proches voisins mais de tenir compte d'ions plus éloignés.

En appelant e_j^* la charge effective d'un ion en position j dans la maille, le potentiel coulombien étant en $\frac{1}{r}$, on a :

$$C_{c\ \alpha\ \beta}^{m-p\ j\ k} = \left(\frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \frac{e_j^* e_k^*}{|\vec{r}|} \right)_{\vec{r} = \overrightarrow{m-p+j-k}}$$

x_α étant la composante du vecteur $\vec{r}$ suivant l'axe Ox_α.

Il est inutile de calculer séparement les coefficients $C_{c\ \alpha\ \beta}^{m-p\ j\ k}$ dûs aux interactions coulombiennes, puisqu'il faut les regrouper dans les termes $\gamma_{c\ \alpha\ \beta}^{j\ k}$ (partie coulombienne des coefficients de la matrice de Fourier).

Nous ne reprendrons pas ce calcul qui a été effectué par Kellermann [11] en suivant une méthode due à Ewald [16] et qui a l'avantage de donner une représentation rapidement convergente des éléments de la matrice de Fourier.

Pour un vecteur d'onde dirigé suivant l'axe ternaire du réseau réciproque, les résultats de Kellermann sont les suivants :

$$\gamma_c{}^{1\,2}_{\alpha\,\beta} = \gamma_c{}^{2\,1}_{\alpha\,\alpha} = \gamma_c{}^{1\,1}_{\alpha\,\alpha} = \gamma_c{}^{2\,2}_{\alpha\,\alpha} = 0$$

$$\mu_1 \gamma_c{}^{1\,1}_{\alpha\,\beta} = \mu_2 \gamma_c{}^{2\,2}_{\alpha\,\beta} = A$$

$$\sqrt{\mu_1 \mu_2}\, \gamma_c{}^{1\,2}_{\alpha\,\beta} = \sqrt{\mu_1 \mu_2}\, \gamma_c{}^{2\,1}_{\alpha\,\beta} = B$$

avec

k	$A \times \frac{v}{e^{*2}}$	$B \times \frac{v}{e^{*2}}$
0,1	- 4, 132	+ 3, 993
0,2	- 3, 986	+ 3, 421
0,3	- 3, 810	+ 2, 511
0,4	- 3, 688	+ 1, 330
0,5	- 3, 615	0

(k, k, k) sont les coordonnées numériques du vecteur d'onde $\vec{S}$
v est le volume de la maille élémentaire et e^* la charge effective.

Quand le vecteur d'onde est très petit, les réseaux des ions Cl^- et K^+ oscillent pratiquement sans déformation. La polarisation P due à ces oscillations est :

$$P = \frac{e^* (u_1 - u_2)}{v}$$

où u_1 est le déplacement de l'ion K^+

u_2 est le déplacement de l'ion Cl^-

Des calculs macroscopiques [17] montrent que, dans ce cas, le champ "effectif" est :

$-\frac{8\pi P}{3}$ pour une oscillation longitudinale

$\frac{4\pi P}{3}$ pour une oscillation transversale.

4. 3 - Hypothèses simplificatrices.

La matrice de Fourier que l'on obtient par la méthode que nous avons suivie contient 11 paramètres :

10 pour la partie tensorielle

1 (la charge effective) pour la partie coulombienne.

Or le nombre de relations dont on dispose à priori entre ces paramètres est limité. Trois relations relient les coefficients $C^{m-p}_{j\,k}{}^{\alpha\,\beta}$ aux coefficients d'élasticité dynamiques C_{11}, C_{12}, C_{44}, une quatrième relation relie ces coefficients à la fréquence de l'oscillation optique transversale principale et enfin on peut prendre pour charge effective la valeur calculée à la température ordinaire par Szigeti [14]. Certaines hypothèses simplificatrices vont donc nous être nécessaires pour réduire le nombre trop élevé de ces paramètres.

1° - On peut admettre que les forces sont centrales à partir des seconds voisins, ce qui introduit les conditions supplémentaires :

$b_1 = c_1$; $b_2 = c_2$; $a_1 = a_2 = 0$ pour les deuxièmes voisins

$\gamma = \delta$ pour les troisièmes voisins.

2° - On peut encore admettre que les actions entre deux ions chlore seconds voisins et deux ions potassium seconds voisins sont

identiques, ce qui introduit la condition supplémentaire

$$b_1 = b_2 = b$$

Il ne nous reste plus que quatre paramètres α, β, b et γ pour rendre compte des interactions non coulombiennes.

4. 4 - Résultats numériques et courbes.

Pour la sylvine, on a :

$$\mu_K = \mu_1 = 6{,}49 \cdot 10^{-23} \text{ g.}$$

$$\mu_{Cl} = \mu_2 = 5{,}89 \cdot 10^{-23} \text{ g.}$$

$$\nu_o = 4{,}41 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1} \text{ (absorption infra-rouge)} \quad (18)$$

$$\left.\begin{aligned} C_{11} &= 4{,}697 \cdot 10^{11} \text{ dynes.cm}^{-2} \\ C_{12} &= 0{,}55 \cdot 10^{11} \text{ dynes.cm}^{-2} \\ C_{44} &= 0{,}657 \cdot 10^{11} \text{ dynes.cm}^{-2} \end{aligned}\right\} \quad (19) \quad \text{à } 80° \text{ K}$$

$$d = 6{,}229 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\frac{e^*}{e} = 0{,}80 \quad (14)$$

Comme pour les constantes de rappel nous distinguerons dans les trois constantes élastiques et dans le carré de la fréquence d'absorption infra-rouge deux contributions : une due au champ coulombien et l'autre à la partie tensorielle du champ de forces.

On écrira donc :

$$C_{11} = C_{c\,11} + C_{t\,11}$$

$$C_{12} = C_{c\,12} + C_{t\,12}$$

$$C_{44} = C_{c\,44} + C_{t\,44}$$

$$\nu_o^2 = \nu_{c\,o}^2 + \nu_{t\,o}^2$$

Notons que seul ν_o^2 est décomposable de la sorte, il n'en est pas de même pour ν^2 correspondant à un vecteur d'onde $\vec{S}$ quelconque.

$C_{c\,11}$, $C_{c\,12}$ et $C_{c\,44}$ ont été calculées par Kellermann (11) qui trouve :

$$C_{c\,11} = -\,20{,}48\,\frac{e^{*2}}{d^4}$$

$$C_{c\,12} = \,10{,}24\,\frac{e^{*2}}{d^4}$$

$$C_{c\,44} = \,5{,}568\,\frac{e^{*2}}{d^4}$$

ce qui donne :

$C_{c\,11} = -\,2{,}008.10^{11}$ dynes cm^{-2} d'où : $C_{t\,11} = 6{,}705.10^{11}$ dynes cm^{-2}

$C_{c\,12} = \,1{,}004.10^{11}$ dynes cm^{-2} d'où : $C_{t\,12} = -\,0{,}454.10^{11}$ dynes cm^{-2}

$C_{c\,44} = \,0{,}546.10^{11}$ dynes cm^{-2} d'où : $C_{t\,44} = 0{,}111.10^{11}$ dynes cm^{-2}

Calculons $\nu_{c\,o}$. Le champ effectif pour une oscillation transversale de grande longueur d'onde est $\frac{4\pi}{3}\,\frac{e^*}{v}\,(u_1 - u_2)$.

Ecrivons l'équation régissant les mouvements d'oscillations des ions Cl^- et K^+ :

$$\mu_1\,\ddot{u}_1 = \frac{4\pi}{3}\,\frac{e^{*2}}{v}\,(u_1 - u_2) \qquad \text{(ion } K^+\text{)}$$

$$\mu_2\,\ddot{u}_2 = -\,\frac{4\pi}{3}\,\frac{e^{*2}}{v}\,(u_1 - u_2) \qquad \text{(ion } Cl^-\text{)}$$

soit :

$$4\pi^2 \nu_{c\,o}^2 \mu_1 u_1 = -\frac{4\pi}{3} \frac{e^{*2}}{v} (u_1 - u_2)$$

$$4\pi^2 \nu_{c\,o}^2 \mu_2 u_2 = \frac{4\pi}{3} \frac{e^{*2}}{v} (u_1 - u_2)$$

en multipliant par μ_2 la première équation, par μ_1 la deuxième, et en soustrayant, on trouve :

$$4\pi^2 \nu_{c\,o}^2 = \omega_{c\,o}^2 = -\frac{4\pi}{3} \frac{e^{*2}}{v} \frac{1}{\mu}$$

avec

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2} \quad (\mu \text{ est la masse réduite})$$

ce qui donne :

$$\omega_{c\,o}^2 = -3{,}313.10^{26}\ s^{-2} \quad \text{d'où : } \omega_{t\,o}^2 = 10{,}991.10^{26}\ s^{-2}$$

Pour calculer les coefficients α , β , b et γ , il suffit maintenant de les relier à la partie tensorielle des grandeurs que nous venons de calculer. On a :

$$d.c_{t\,11} = 2\,(\alpha + 4\,b + 4\,\gamma)$$

$$d.c_{t\,44} = 2\,(\alpha + 2\,b + 4\,\gamma)$$

$$d.c_{t\,12} = 2\,(-\beta + 2\,b + 4\,\gamma)$$

$$\omega_{t\,o}^2 = 2\,\frac{\mu_1 + \mu_2}{\mu_1 \mu_2}\,(\alpha + 2\,\beta + 4\,\gamma)$$

Les trois premières relations s'obtiennent en calculant les vitesses de propagation des ondes acoustiques suivant les axes de symétrie du réseau cristallin à l'aide de la matrice de Fourier Γ et en

identifiant avec les vitessesdonnées par la théorie de l'élasticité. La quatrième relation s'obtient à partir de l'expression de l'oscillation optique principale donnée par la matrice de Fourier Γ_t .

La solution de ce système d'équation est :

$$\alpha = \frac{1}{4}\left(d\,C_{t\,11} - 2\,d\,C_{t\,44} + \frac{\rho_1\rho_2\omega_{t^2_o}}{\rho_1+\rho_2}\right) \quad \text{soit : } 18{,}581.10^3 \text{dynes.cm}^{-1}$$

$$\beta = \frac{1}{4}\left(d\,C_{t\,44} - d\,C_{t\,12}\right) \quad \text{soit : } 0{,}880.10^3 \text{dynes.cm}^{-1}$$

$$b = \frac{1}{8}\left(d\,C_{t\,11} + d\,C_{t\,44} - d\,C_{t\,12} - \frac{\rho_1\rho_2\omega_{t^2_o}}{\rho_1+\rho_2}\right)$$

$$\text{soit : } 1{,}418.10^3 \text{ dynes.cm}^{-1}$$

$$\gamma = \frac{1}{16}\left(2\,d\,C_{t\,12} - d\,C_{t\,11} + \frac{\rho_1\rho_2\omega_{t^2_o}}{\rho_1+\rho_2}\right)$$

$$\text{soit : } -\,0{,}843.10^3 \text{dynes.cm}^{-1}$$

Ces résultats nous permettent de calculer les éléments de la matrice de Fourier pour une direction du vecteur d'onde $\overrightarrow{S}$. Si le vecteur d'onde est dirigé, par exemple, suivant un axe ternaire, on a :

$$\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = \sigma \quad \text{et}$$

$$\rho_1\,\gamma_{t\,\alpha\alpha}^{11} = \rho_2\,\gamma_{t\,\alpha\alpha}^{22} = -\left[2\alpha + 4\beta + 8\gamma + 8b\sin^2\sigma\right]$$

$$\text{soit : } -\left[33{,}938 + 11{,}344\sin^2\sigma\right].10^3 \quad (\alpha = 1,2,3)$$

$$\rho_1\,\gamma_{t\,\alpha\beta}^{11} = \rho_2\,\gamma_{t\,\alpha\beta}^{22} = -\,4b\sin^2\sigma$$

$$\text{soit : } -\,5{,}672\,.\,10^3\sin^2\sigma \qquad (\alpha \neq \beta = 1,2,3)$$

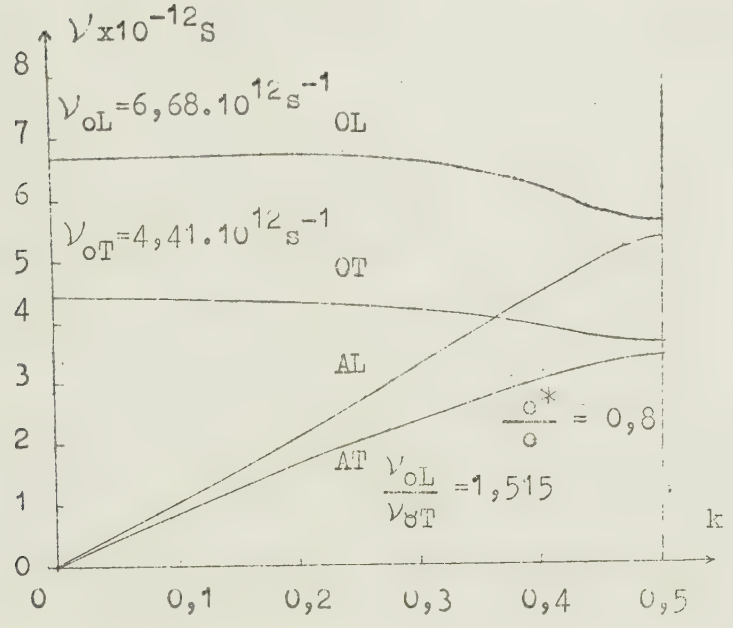
$$\sqrt{\rho_1\,\rho_2}\;\gamma_{t\,\alpha\alpha}^{12} = 2(\alpha+2\beta)\cos\sigma + 8\gamma\cos^3\sigma$$

$$\text{soit : } \left[40{,}682\cos\sigma - 6{,}744\cos^3\sigma\right].10^3 \quad (\alpha = 1,2,3)$$

$$\sqrt{\rho_1 \rho_2}\ \gamma^{12}_{t\,\alpha\beta} = -8\,\gamma \sin^2\sigma \cos\sigma$$

soit : $6{,}744.\ 10^3 \sin^2\sigma \cos\sigma$

$(\alpha \neq \beta = 1,2,3)$



- Courbes de dispersion des fréquences-
T = 77°K $\vec{S}(k,k,k)$// A_3

Fig. 6

Les coefficients dus à la partie coulombienne du champ de forces calculées par Kellermann, ont été donnés plus haut.

A l'aide de la matrice de Fourier

$$\Gamma = \Gamma_t + \Gamma_c$$

ainsi obtenue, nous pouvon déterminer les fréquences (fig.6) et le rapport des amplitudes des oscillation accomplies par les deux ions K^+ et Cl^- (fig.7).

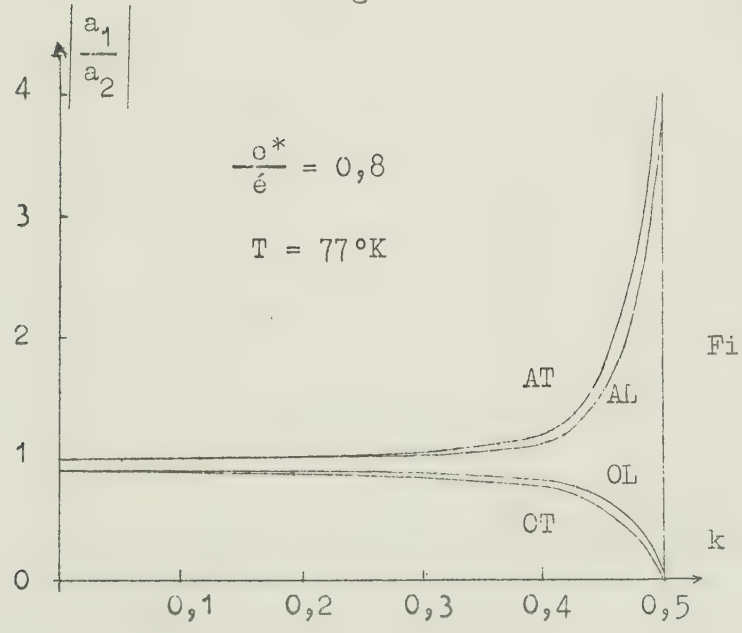


Fig. 7

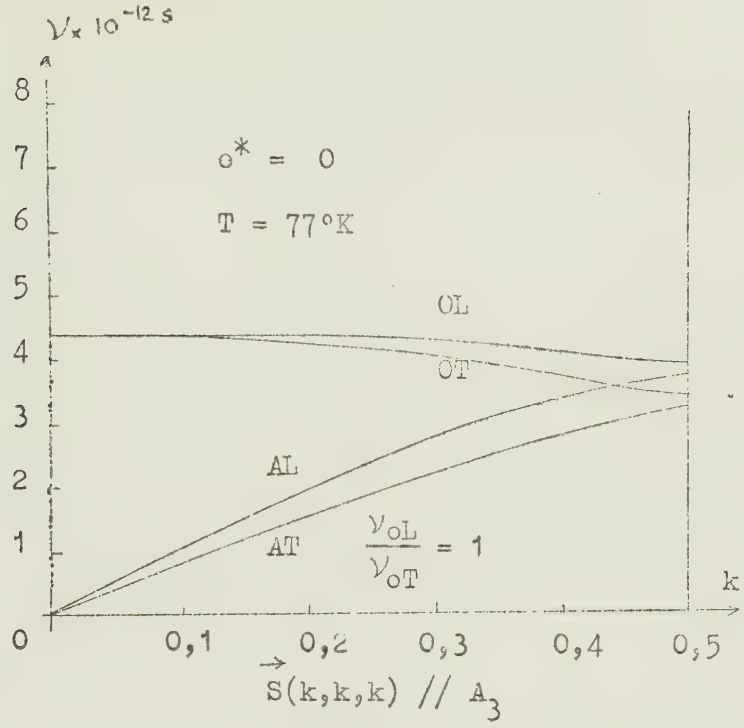
- Rapport des amplitudes des oscillations -
$\vec{S}(k,k,k)$ // A_3

Les valeurs numériques sont rassemblées dans les tableaux suivants

k	$\nu_{CL} \times 10^{-12}$ s.	$\nu_{AL} \times 10^{-12}$ s.	$\nu_{OT} \times 10^{-12}$ s.	$\nu_{AT} \times 10^{-12}$ s.
0	6,68	0	4,41	0
0,1	6,72	1,04	4,39	0,87
0,2	6,75	2,16	4,31	1,70
0,3	6,64	3,35	4,16	2,43
0,4	6,25	4,51	3,92	3,05
0,5	5,65	5,39	3,64	3,47

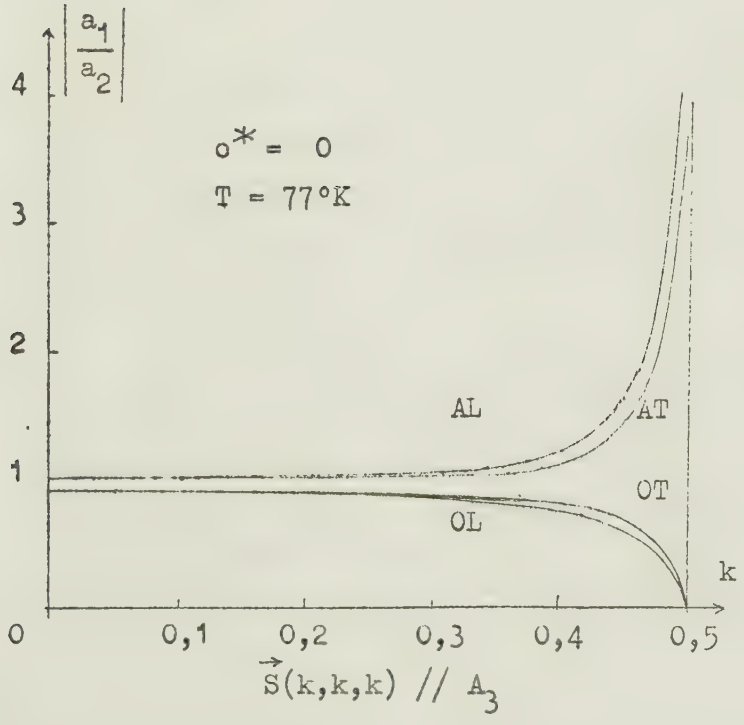
k	$(a_1/a_2)_{OL}$	$(a_1/a_2)_{AL}$	$(a_1/a_2)_{OT}$	$(a_1/a_2)_{AT}$
0	- 0,908	+ 1,000	- 0,908	+ 1,000
0,1	- 0,906	+ 1,003	- 0,904	+ 1,004
0,2	- 0,898	+ 1,012	- 0,892	+ 1,018
0,3	- 0,878	+ 1,034	- 0,864	+ 1,053
0,4	- 0,816	+ 1,112	- 0,780	+ 1,165
0,5	0	+ ∞	0	+ ∞

A titre de comparaison nous avons tracé les mêmes courbes en négligeant le champ coulombien, c'est-à-dire en supposant que toutes les forces sont des forces agissant à courtes distances.



-Courbes de dispersion des fréquences

Fig. 8



- Rapport des amplitudes des oscillations -

Fig. 9

Les courbes de dispersion sont grandement modifiées, en particulier les branches correspondant aux oscillations longitudinales.

D'autre part, ce modèle conduit à l'inégalité :

$$(a_1/a_2)_T < (a_1/a_2)_L$$

tandis que les modèles qui prennent en compte le champ coulombien donnent un résultat opposé.

Dans ce deuxième cas, il n'y a évidemment pas de dédoublement de la fréquence principale infra-rouge.

III - LA DIFFUSION DES RAYONS X

Il existe différents types de diffusion des rayons X par les cristaux. Seuls, nous intéresserons ici les deux types de diffusions faibles avec changement de longueur d'onde : la diffusion provoquée par les ondes élastiques pour laquelle le changement de longueur d'onde est extrêmement faible, et la diffusion Compton due à l'interaction des photons X et des électrons du cristal pour laquelle le changement de longueur d'onde est notable.

1 - LA DIFFUSION PAR LES ONDES ELASTIQUES

La diffusion provoquée par les ondes élastiques permet d'obtenir des renseignements sur les oscillations atomiques.

Les photons X incidents peuvent se réfléchir sur une famille de plans d'ondes élastiques et donner lieu à une diffusion du premier ordre; ils peuvent aussi se réfléchir sur deux familles de plans d'ondes élastiques et donner lieu à une diffusion du deuxième ordre et ainsi de suite ...

La diffusion du premier ordre correspond à un échange d'énergie entre un photon et un phonon; elle est caractérisée par un pouvoir diffusant P_1 , celle du deuxième ordre, caractérisée par un pouvoir diffusant P_2 , correspond à un échange d'énergie entre un photon et deux phonons, etc...

Si on désigne par $\overrightarrow{X}$ le vecteur de diffusion correspondant à une photométrie (fig. 10), on montre [20] que si le pôle X se trouve dans une première zone de Brillouin centrée sur le noeud M du réseau polaire, la diffusion du premier ordre est provoquée par les ondes pilotées par le vecteur d'onde $\overrightarrow{M X}$, la diffusion du deuxième ordre est provoquée par les vecteurs d'onde $\overrightarrow{M Q}$ et $\overrightarrow{Q X}$, etc ...

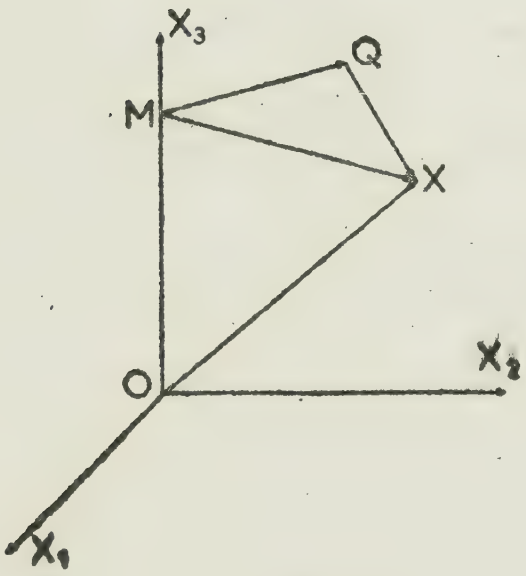


Fig. 10

Q est un point situé dans la première zone centrée sur M .

Seul le pouvoir diffusant du premier ordre pour lequel un nombre limité d'ondes élastiques participe à la diffusion (6 au maximum pour la sylvine) permet d'obtenir des renseignements sur les oscillations atomiques.

Les mesures expérimentales donnent un pouvoir diffusant global, somme des pouvoirs diffusants de différents ordres et du pouvoir diffusant Compton. Il faut donc, pour obtenir le pouvoir diffusant du premier ordre, retrancher le pouvoir diffusant d'ordre 2 et le pouvoir diffusant Compton. Les pouvoirs diffusants d'ordre supérieur à 2 sont négligeables pour des températures suffisamment basses.

Nous allons indiquer les expressions des pouvoirs diffusants d'ordre 1 et 2 , et montrer comment, en suivant Mériel [21], nous avons évalué le pouvoir diffusant du deuxième ordre.

2. 1 - Le pouvoir diffusant du premier ordre.

Dans le cas où la maille comprend deux atomes, son expression est [20]

$$P_1 = \frac{|\vec{X}|^2}{(Z_1+Z_2)(\mu_1+\mu_2)} \sum_{\alpha=1}^{6} \frac{E_\alpha}{\nu_\alpha^2} \Phi_\alpha^2$$

$\vec{X}$ = vecteur de diffusion

Z_1+Z_2 = nombre total d'électrons dans la maille élémentaire

$\mu_1+\mu_2$ = masse du motif cristallin

E_α = énergie de l'onde de fréquence ν_α pilotée par le vecteur d'onde $\vec{MX}$ - (il y a 6 ondes telles, 3 optiques et 3 acoustiques) -

$\Phi_\alpha = f_1 H_1 c_{1\alpha} \cos(\vec{X}, \vec{a}_{1\alpha}) + f_2 H_2 c_{2\alpha} \cos(\vec{X}, \vec{a}_{2\alpha}) \cos 2\pi \frac{M_1+M_2+M_3}{2}$

f_1, f_2 = facteurs de structure atomiques

H_1, H_2 = facteurs de Debye-Waller

$\vec{a}_{1\alpha}, \vec{a}_{2\alpha}$ = vecteurs amplitude des oscillations prises par les atomes pour l'onde α .

M_1, M_2, M_3 = indices du noeud M du réseau réciproque dont la zone contient X .

$c_{1\alpha}$, $c_{2\alpha}$ = coefficients d'amplitude définis par

$$\frac{a_{1\alpha}}{c_{1\alpha}} = \frac{a_{2\alpha}}{c_{2\alpha}}$$

et :

$$\gamma_1 c_{1\alpha}^{\,2} + \gamma_2 c_{2\alpha}^{\,2} = \gamma_1 + \gamma_2$$

($a_{1\alpha}$ et $a_{2\alpha}$ sont comptés algébriquement, les vibrations atomiques étant, dans notre cas, rectilignes et parallèles).

Puisque Φ_α n'intervient dans l'expression de P_1 que par son carré, on peut prendre :

$$c_{1\alpha} = r \sqrt{\frac{\gamma_1 + \gamma_2}{\gamma_1 r^2 + \gamma_2}} \qquad \text{où} \quad r = \frac{c_{1\alpha}}{c_{2\alpha}} = \frac{a_{1\alpha}}{a_{2\alpha}}$$

$$c_{2\alpha} = \sqrt{\frac{\gamma_1 + \gamma_2}{\gamma_1 r^2 + \gamma_2}}$$

Les indices M_1, M_2, M_3 des noeuds M du réseau polaire du chlorure de potassium sont soit tous pairs, soit tous impairs. On voit que si le pôle de diffusion X se trouve dans une première zone centrée sur un noeud M d'indices pairs,

$$\cos 2\pi \frac{M_1 + M_2 + M_3}{2} = 1$$

et la majeure partie de la diffusion du premier ordre provient de la diffusion par les ondes pour lesquelles les coefficients d'amplitude ont le même signe. C'est l'opposé si X est dans une première zone centrée sur un noeud M d'indices impairs, sauf si X est très près de M, auquel cas les termes $\frac{E\alpha}{\nu_\alpha^2}$ relatifs aux ondes acoustiques devenant très grands, puisque la fréquence devient faible, la contribution acoustique finit par l'emporter. On voit donc que le seul moyen

d'obtenir des renseignements sur les ondes optiques est d'étudier la diffusion dans les zones impaires.

Distinguons deux cas :

2.1.1 - Etude des ondes longitudinales.

Si le pôle de diffusion se trouve sur un axe de symétrie du réseau réciproque, la diffusion du premier ordre est due uniquement aux deux ondes optiques et acoustiques longitudinales pilotées par le vecteur d'onde $\overrightarrow{MX}$, M étant le noeud situé sur l'axe où X se déplace et dont la zone contient X (fig. 11). Les oscillations transversales sont perpendiculaires à OX et ne contribuent pas à la diffusion.

L'expression du pouvoir diffusant se simplifie, on a :

$$P_1 = \frac{|\overrightarrow{X}|^2}{(Z_1+Z_2)(\rho_1+\rho_2)} \left[(f_1 H_1 c_{1AL} + \varepsilon f_2 H_2 c_{2AL})^2 \frac{E_{AL}}{\nu_{AL}^2} + \ldots \right.$$
$$\left. \ldots + (f_1 H_1 c_{1OL} + \varepsilon f_2 H_2 c_{2OL})^2 \frac{E_{OL}}{\nu_{OL}^2} \right]$$

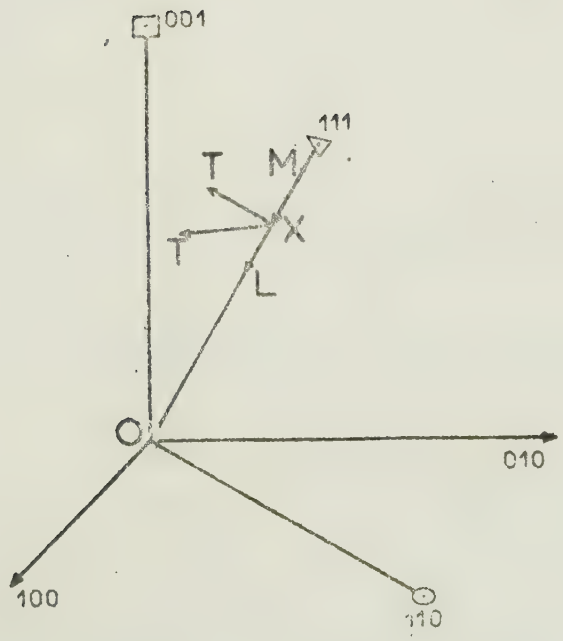


Fig. 11

$\varepsilon = +1$ si le noeud M dont la première zone contient X est pair.

$\varepsilon = -1$ si le noeud M dont la première zone contient X est impair.

La contribution optique étant importante autour des noeuds 111, 333, ..., il faut donc que le pôle de diffusion X se déplace sur l'axe ternaire 111.

2.1.2 - Etude des ondes transversales.

Lorsque le vecteur d'onde est **parallèle à un axe de symétrie ternaire**, il est impossible de trouver une position du vecteur de diffusion telle que les contributions des ondes longitudinales s'annulent. On peut toutefois s'arranger pour que cette contribution parasite soit faible et dans ce cas on l'évalue soit à l'aide des résultats déjà connus sur les ondes longitudinales, soit à l'aide de la matrice de Fourier théorique que nous avons calculée.

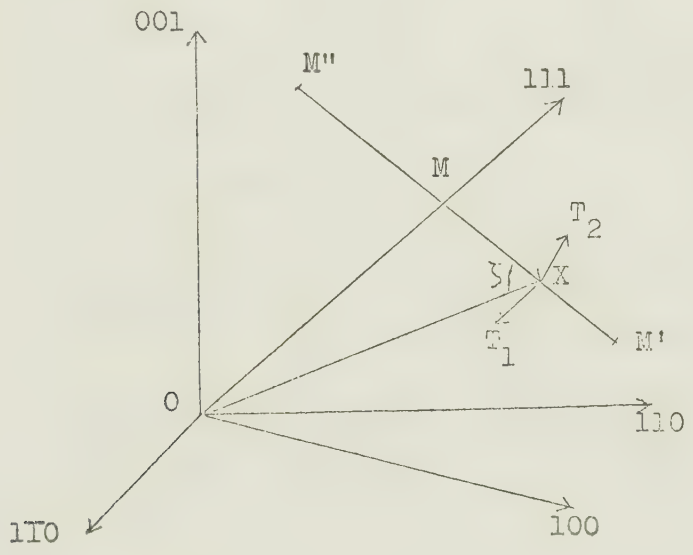


Fig. 12

On déplace le pôle de diffusion X sur l'axe ternaire joignant le noeud (p,p,p) au noeud (p+1, p+1, p-1) ou au noeud (p-1, p-1, p+1) (fig. 12) .

Le vecteur $\vec{X}$ est dans le plan contenant les 3 axes 001, 110, et 111. Les oscillations transversales étant dégénérées on peut choisir l'une d'elles T_1 normale au plan MOX, telle que sa contribution soit nulle et l'autre T_2 normale à MX dans le plan MOX. En posant $\widehat{OXM} = \zeta$ le pouvoir diffusant s'exprime :

$$P_1 = \frac{X^2}{(Z_1+Z_2)(\rho_1+\rho_2)} \left[\left\{ (f_1 H_1 c_{1AT_2} + \varepsilon f_2 H_2 c_{2AT_2})^2 \frac{E_{AT_2}}{\nu^2_{AT_2}} + \ldots \right.\right.$$

$$\ldots + (f_1 H_1 c_{1OT_2} + \varepsilon f_2 H_2 c_{2OT_2})^2 \left.\left. \frac{E_{OT_2}}{\nu^2_{OT}} \right\} \sin^2\zeta + \ldots \right.$$

$$\left. \ldots + \left\{ (f_1 H_1 c_{1AL} + \varepsilon f_2 H_2 c_{2AL})^2 \frac{E_{AL}}{\nu^2_{AL}} + (f_1 H_1 c_{1OL} + \varepsilon f_2 H_2 c_{2OL})^2 \frac{E_{OL}}{\nu^2_{OL}} \right\} \cos^2\zeta \right]$$

Dans le cas où l'on tient compte du champ coulombien avec une charge effective égale à 0,8 fois celle de l'électron, les valeurs numériques des pouvoirs diffusants du premier ordre à la température d'ébullition de l'azote sont données dans les tableaux suivants :

Ondes longitudinales :

(3 + k, 3 + k, 3 + k) sont les coordonnées numériques de l'extrémité du vecteur d'onde $\vec{X}$:

k	-0,5	-0,4	-0,3	-0,2	-0,1	+0,1	+0,2	+0,3	+0,4	+0,
P_1	0,211	0,186	0,177	0,177	0,185	0,188	0,186	0,193	0,210	0,2

Ondes transversales :

(3 + k, 3 + k, 3 - k) sont les coordonnées numériques de l'extrémité du vecteur d'onde $\vec{X}$:

k	-05	-0,4	-0,3	-0,2	-0,1	+0,1	+0,2	+0,3	+0,4	+0,
P_1	0,400	0,340	0,321	0,306	0,303	0,300	0,301	0,311	0,333	0,3

2.2 - Le pouvoir diffusant du second ordre.

Appelons $[X]$ la première zone de Brillouin centrée sur X . Le réseau polaire est divisible en premières zones de Brillouin $[M]$ centrées sur les noeuds M de ce réseau, accolées les unes aux autres. Parmi toutes ces zones $[M]$, 8 ont un volume commun avec $[X]$. Soient $[M_n]$ les zones correspondantes (n = 1,2, ... 8). Le pouvoir diffusant du second ordre a pour expression (20) :

$$P_2 = \frac{|\vec{X}|^4}{2(Z_1+Z_2)(\gamma_1+\gamma_2)^2} \sum_{n=1}^{8} Y(M_n,X)$$

$Y(M_n,X)$ est une fonction qui dépend de $[M_n]$ et de $[X]$, et qui est

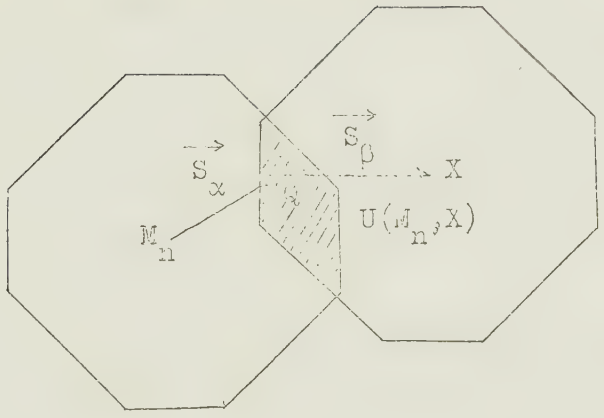


Fig. 13

ainsi définie : soit $U(M_n,X)$ le volume commun à $[M_n]$ et $[X]$, (fig. 13), Q un point à l'intérieur de ce volume, et dU(Q) un petit élément de volume entourant le point Q .

La fonction $Y(M_n,X)$ s'exprime :

$$Y(M_n,X) = v \iiint_{U(M_n,X)} y(Q,M_n,X)\ dU(Q)$$

où v est le volume de la maille élémentaire du cristal, $y(Q,M_n,X)$ une fonction qui dépend non seulement de M_n et de X, mais encore de Q : tout point Q définit, comme on l'a vu, deux vecteurs d'onde $\vec{S}_\alpha = \overrightarrow{MQ}$ et $\vec{S}_\beta = \overrightarrow{QX}$, qui pilotent chacun 6 oscillations, deux d'entre elles (une par vecteur d'onde) échangeant de l'énergie avec le rayonnement incident. Soit ν_α (ou ν_β) la fréquence de l'une des ondes pilotées par $\vec{S}_\alpha$ (ou $\vec{S}_\beta$) .

$$y(Q,M_n,X) = \sum_{\alpha=1}^{6} \sum_{\beta=1}^{6} \frac{E_\alpha}{\nu_\alpha^2} \frac{E_\beta}{\nu_\beta^2} \left[f_1 H_1 c_{1\alpha} c_{1\beta} \cos(\vec{X},\vec{a}_{1\alpha}) \cos(\vec{X},\vec{a}_{1\beta}) + \ldots \right.$$

$$\left. \ldots + f_2 H_2 c_{2\alpha} c_{2\beta} \cos(\vec{X},\vec{a}_{2\alpha}) \cos(\vec{X},\vec{a}_{2\beta}) \cos 2\pi \frac{M_{n_1}+M_{n_2}+M_{n_3}}{2} \right]^2$$

Cette expression comporte 36 termes :

9 obtenus en combinant 2 oscillations α et β acoustiques, auxquels correspond un pouvoir diffusant P_2 (AA)

9 obtenus en combinant 2 oscillations α et β optiques (P_2(OO))

18 obtenus en combinant 1 oscillation optique et 1 acoustique (P_2(AO)).

Vouloir calculer à priori ces pouvoirs diffusants du second ordre revient à supposer le problème résolu. Il faut en effet connaître pour tous les vecteurs d'onde possibles les fréquences et les amplitudes $\overrightarrow{a_{1\alpha}}$, $\overrightarrow{a_{2\alpha}}$ des oscillations correspondantes. On en est donc réduit à évaluer ce pouvoir diffusant à l'aide des renseignements obtenus précédemment avec notre matrice de Fourier rudimentaire. Même alors, le calcul de P_2 est inextricable si l'on ne fait pas certaines hypothèses simplificatrices :

1) On assimilera les premières zones à des sphères de rayon R de même volume que les zones réelles (cuboctaèdres de volume $\frac{1}{v} \cdot 4/d^3$)

2) On supposera l'équipartition de l'énergie satisfaite pour les oscillations acoustiques. On posera donc pour de telles oscillations

$$E = kT \quad \text{au lieu de} \quad E = h\nu \left(\frac{1}{\exp \frac{h\nu}{kT} - 1} + \frac{1}{2} \right) ,$$

approximation valable à 2% près jusqu'à des fréquences de l'ordre de $3\ 10^{12}\ .\ s^{-1}$.

3) On prendra la fréquence des ondes optiques constante, indépendante du vecteur d'onde et égale à la frequence ν_o d'absorption infra-rouge. L'énergie E_o associée à cette onde est alors constante.

4) On supposera, en outre, le rapport des amplitudes des oscillations atomiques constant, indépendant du vecteur d'onde, et égal à la valeur correspondant au vecteur d'onde nul, soit :

$$\frac{a_1}{a_2} = \begin{cases} 1 & \text{pour les oscillations acoustiques} \\ -\frac{\rho_2}{\rho_1} & \text{pour les oscillations optiques} \end{cases}$$

d'où

$$c_{1A} = c_{2A} = 1 \qquad \text{pour les oscillations acoustiques}$$

$$\left.\begin{aligned} c_{1O} = c_1 &= -\sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}} \\ c_{2O} = c_2 &= \sqrt{\frac{\rho_1}{\rho_2}} \end{aligned}\right\} \text{pour les oscillations optiques}$$

5) On admettra que les 3 oscillations de même genre (acoustique ou optique) piloteés par le même vecteur d'onde sont trirectangulaires (ceci est rigoureux pour des vecteurs d'onde dirigés parallèlement à un élément de symétrie du cristal, et reste approximativement vrai pour des vecteurs d'onde de direction quelconque).

2.2. 1 Pouvoir diffusant P_2 (00).

Avec les hypothèses précédentes, on a :

$$y(Q,M_n,X) = \left(\frac{E_o}{\nu_o^2}\right)^2 (f_1 H_1 c_1^2 + \varepsilon_n f_2 H_2 c_2^2)^2$$

en posant $\cos 2\pi \frac{M_{n_1} + M_{n_2} + M_{n_3}}{2} = \varepsilon_n$

($\varepsilon_n = +1$ si M_n est pair, -1 si M_n est impair).

On en déduit :

$$Y(M_n,X) = v \left(\frac{E_o}{\nu_o^2}\right)^2 (f_1 H_1 c_1^2 + \varepsilon_n f_2 H_2 c_2^2)^2 \; U(M_n,X)$$

Posant $U(M_n,X) = \frac{1}{v} A(M_n,X)$ où $A(M_n,X)$ est un coefficient qui varie de 0 à 1 quand la distance M_nX varie de 2R à 0 ,

$$P_2(00) = \frac{|\overrightarrow{X}|^4}{2(Z_1+Z_2)(\mu_1+\mu_2)^2} \frac{E_o}{\nu_o^2} \sum_{n=1}^{8} (f_1H_1c_1^2 + \varepsilon_n f_2H_2c_2^2)^2 A(M_n,X)$$

avec : $A(M_n,X) = \frac{(1-u)^2(2+u)}{2}$ et $u = \frac{M_nX}{2R}$

2.2. 2 Pouvoir diffusant $P_2(A0)$.

Dans l'expression de $y(Q,M_nX)$ il doit être entendu que si dans la première sommation l'indice α caractérise une onde optique, l'indice β doit caractériser une onde acoustique et inversement.

Posant pour les oscillations acoustiques $\nu_\alpha = V_\alpha |\overrightarrow{S_\alpha}|$, V_α étant la vitesse de propagation de l'oscillation, $y(Q,M_nX)$ se formule :

$$\frac{E_o}{\nu_o^2} kT (f_1H_1c_1 + \varepsilon_n f_2H_2c_2)^2 \frac{1}{S_\alpha^2} \sum_{\alpha=1}^{3} \sum_{\beta=1}^{3} \frac{1}{V_\alpha^2} \cos^2(\overrightarrow{X},\overrightarrow{a_\alpha}) \cos^2(\overrightarrow{X},\overrightarrow{a_\beta}) + \ldots$$

$$\ldots + \frac{1}{S_\beta^2} \sum_{\alpha=1}^{3} \sum_{\beta=1}^{3} \frac{1}{V_\beta^2} \cos^2(\overrightarrow{X},\overrightarrow{a_\alpha}) \cos^2(\overrightarrow{X},\overrightarrow{a_\beta})$$

Dans la première sommation double, c'est l'onde α qui est du genre acoustique, dans la seconde, l'onde β.

Le calcul ne peut être poursuivi si l'on ne prend pas pour V_α, qui dépend de trois facteurs (de S_α en grandeur et en direction, ainsi que du type d'oscillation considéré) une valeur moyenne.

Pour tenir compte du fait que l'oscillation peut être longitudinale ou transversale, on prendra pour V_α une première valeur

moyenne définie par :

$$\overline{\frac{1}{V_\alpha^2}} = \frac{1}{3}\left(\frac{1}{V_L^2} + \frac{1}{V_{T_1}^2} + \frac{1}{V_{T_2}^2}\right)$$

qui ne dépend plus que de $\vec{S}_\alpha$ (en grandeur et direction).

Envisageons tous les vecteurs $\vec{S}_\alpha$ de même direction. On peut supposer en première approximation que la dispersion des fréquences acoustiques en fonction de $|\vec{S}_\alpha|$ est sinusoïdale, ce qui impose pour une onde, disons longitudinale :

$$\frac{1}{V_{\alpha L}^2} = \frac{1}{V_{o\alpha L}^2}\,\frac{x_\alpha^2}{\sin^2 x_\alpha}$$ où $V_{o\alpha L}$ est la vitesse de propagation des ondes longitudinales pour $|\vec{S}_\alpha| = 0$, (soit la vitesse de propagation des ondes sonores longitudinales dans la direction considérée) et $x_\alpha = \frac{\pi}{2}\frac{|\vec{S}_\alpha|}{|\vec{S}_\ell|}$, $\vec{S}_\ell$ étant le vecteur fondamental de plus grand module suivant la direction considérée.

La valeur moyenne de cette expression, quand S_α varie de 0 à $\vec{S}_\ell$ est :

$$\overline{\frac{1}{V_{\alpha L}^2}} = \frac{1}{V_{o\alpha L}^2}\,\frac{2}{\pi}\int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{x^2}{\sin^2 x}\,dx = \frac{2\,\mathrm{Log}\,2}{V_{o\alpha L}^2} = \frac{1{,}386}{V_{o\alpha L}^2}$$

et l'on prendra une seconde valeur moyenne

$$\overline{\overline{\frac{1}{V_\alpha^2}}} = \frac{1{,}386}{3}\left(\frac{1}{V_{o\alpha L}^2} + \frac{1}{V_{o\alpha T_1}^2} + \frac{1}{V_{o\alpha T_2}^2}\right)$$

qui ne dépend plus de $\vec{S}_\alpha$ que par la direction.

Dans toutes nos mesures, le pôle de diffusion se déplace sur un axe de symétrie du réseau polaire. Les contributions les plus fortes au pouvoir diffusant du second ordre proviennent des ondes dont les deux vecteurs d'onde ont leur extrémité commune dans le volume commun à la zone $\left[X\right]$ et aux deux zones $\left[M_n\right]$ dont les centres M_n sont allignés avec X sur cet axe de symétrie. Les vecteurs $\overrightarrow{S_\alpha}$ et $\overrightarrow{S_\beta}$ correspondants étant peu inclinés sur l'axe, on confondra les vitesses $V_{o\alpha L}$, $V_{o\alpha T_1}$, $V_{o\alpha T_2}$ avec les valeurs V_L , V_{T_1} , V_{T_2} , qu'elles ont dans la direction de l'axe de symétrie considéré.

Posant :

$$\frac{1}{V^2} = \frac{1,386}{3}\left(\frac{1}{V_L^2} + \frac{1}{V_{T_1}^2} + \frac{1}{V_{T_2}^2}\right)$$

on a :

$$y\ (Q,M_nX) = \frac{E_o}{\nu_o^2}\ \frac{kT}{V^2}\ (f_1H_1c_1 + \mathcal{E}_n\ f_2H_2c_2)^2\ \left(\frac{1}{S_\alpha^2} + \frac{1}{S_\beta^2}\right)$$

et

$$Y(M_n,X) = \frac{E_o}{\nu_o^2}\ \frac{vkT}{V^2}\ (f_1H_1c_1 + \mathcal{E}_n\ f_2H_2c_2)^2 \iiint_{U(M_n,X)} \left(\frac{1}{S_\alpha^2} + \frac{1}{S_\beta^2}\right) dU(Q)$$

Posant :

$$\iiint_{U(M_n,X)} \frac{1}{S_\alpha^2}\, dU(Q) = 4\pi R\ .\ B(M_n,X)$$ où $B(M_n,X)$ est un

coefficient numérique qui varie de 0 à 1 quand la distance M_nX varie de 2R à 0 , il vient :

$$P_2(AO) = \frac{\left|\overrightarrow{X}\right|^4}{2(z_1+Z_2)(\rho_1+\rho_2)^2}\ \frac{E_o}{y_o^2}\ \frac{8\pi RvkT}{V^2} \sum_{n=1}^{8} (f_1H_1c_1+\mathcal{E}_nf_2H_2c_2)^2B(M_nX)$$

avec

$$B(M_n,X) = \frac{3(1-u')}{8} + \frac{u'(u'+2)\,\mathrm{Log}\,u'}{4(u'+1)} \quad \text{et} \quad u' = \frac{M_n X}{R} - 1$$

2.2. 3 Pouvoir diffusant P_2 (AA)

Avec les mêmes hypothèses, on a :

$$y(Q,M_n,X) = (kT)^2(f_1H_1+\varepsilon_n f_2H_2)^2 \frac{1}{\alpha\beta} \sum_{\alpha=1}^{3} \sum_{\beta=1}^{3} \frac{1}{v_\alpha^2} \frac{1}{v_\beta^2} \cos^2(\vec{X},\vec{a}_\alpha)\cos^2(\vec{X},\vec{a}_\beta)$$

où α et β caractérisent chacun une onde acoustique. On observera qu'avec les hypothèses précédentes, on devrait faire la moyenne de produits de la forme :

$$\frac{x_\alpha^2}{\sin^2 x_\alpha} \quad \frac{x_\beta^2}{\sin^2 x_\beta}$$

On admettra que chaque terme varie indépendamment. Avec cette nouvelle hypothèse, on remplacera $\frac{1}{v_\alpha^2}\ \frac{1}{v_\beta^2}$ par $\frac{1}{v^4}$

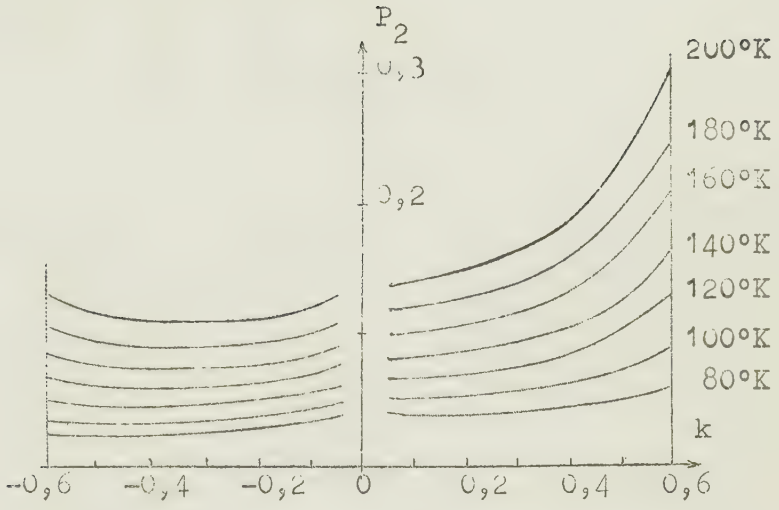
et

$$Y(M_n,X) = \frac{(kT)^2}{v^4}\ v\,(f_1H_1 + \varepsilon_n f_2H_2)^2 \iiint_{U(M_n,X)} \frac{dU(Q)}{S_\alpha^{\,2} S_\beta^{\,2}}$$

Le calcul de cette intégrale a été effectué graphiquement en la posant égale, par homogénéité à $\frac{R}{\Pi}\ C(M_n,X)$ d'où

$$P_2(AA) = \frac{\left|\vec{X}\right|^4}{2(Z_1+Z_2)(\rho_1+\rho_2)^2} \frac{(kT)^2 \Pi v}{v^4 R} \sum_{n=1}^{8} (f_1H_1+ \varepsilon_n f_2H_2)^2\, C(M_n,X)$$

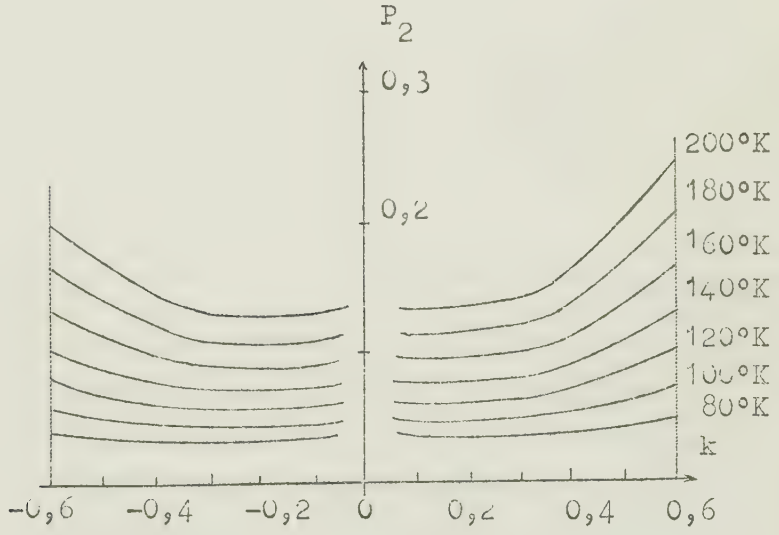
Les courbes suivantes donnent la variation du pouvoir diffusant du deuxième ordre P_2 en fonction du vecteur de diffusion et de la température. Le vecteur d'onde est dirigé suivant un axe de symétrie ternaire.



--Pouvoir diffusant du douxième ordre -

$\overrightarrow{S}$ // A_3 X (3+k,3+k,3+k)

Fig.14



--Pouvoir diffusant du douxième ordre -

$\overrightarrow{S}$ // A_3 X (3+k,3+k,3-k)

Fig.15

2. LA DIFFUSION COMPTON

L'effet Compton consiste en un transfert d'énergie d'un photon à un électron dit "électron de recul". L'intensité diffusée par un atome de nombre atomique Z se calcule à partir de la formule de Waller et Hartree :

$$I = Z - \sum_{i,j} \left| f_{ij} \right|^2$$

dans laquelle nous avons négligé le facteur de Breit-Dirac $\left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^3$ qui est très voisin de 1 pour les rayons X.

On peut aussi définir un pouvoir diffusant par effet Compton qui a pour expression dans le cas de la sylvine :

$$P_c = 1 - \frac{\sum_{i,j} (f_{ij}^{2}\ Cl^- + f_{ij}^{2}\ K^+)}{36}$$

Pour calculer les f_{ij} on suppose que les atomes sont libres, et l'électron de recul peut prendre une énergie quelconque; ce qui n'est qu'une approximation dans le cas d'un cristal du fait de l'existence de bandes d'énergie interdites. Le pouvoir diffusant mesuré devrait donc être inférieur au pouvoir diffusant calculé, l'effet devenant plus sensible aux petits angles de diffusion car la densité des bandes interdites y est bien plus grande.

De plus, pour que l'électron de recul soit chassé de l'atome il faut que l'énergie cédée par le photon soit suffisante pour qu'il puisse sauter la première bande interdite. Ceci entraîne l'existence d'un seuil pour la diffusion Compton. En effet, Alexopoulos et Brogren (22) ont constaté l'extinction de la diffusion Compton du diamant si le

photon incident ne peut communiquer à l'électron de recul une énergie supérieure à 7 ev.

En désignant par Ψ les fonctions d'ondes pour un électron on a :

$$f_{ij} = \int \Psi_i^* \exp(2\pi i \vec{X} \cdot \vec{r}) \Psi_j \, dv$$

La majorité des auteurs négligent les termes d'échange ($i \neq j$) et n'utilisent pas les fonctions d'ondes calculées par la méthode du champ self-consistent de Fock et Hartree, ce qui entraîne un accroissement notable du pouvoir diffusant calculé. De nombreux expérimentateurs : Laval [23] (1939), Curien et Doroche [24] (1956), Cribier [25] (1956), Walker [26] (1956) ont mis en évidence ce désaccord que Laval [27] [28] attribue au fait de supposer l'électron de recul libre.

Récemment Freeman (1959-1960) [29] a repris ces calculs. Il a montré qu'en tenant compte des intégrales d'échange, les résultats étaient modifiés de façon importante. La contribution des intégrales d'échange croît avec le nombre atomique. Les résultats de Freeman sont en assez bon accord avec les résultats expérimentaux des auteurs que nous avons cités plus haut, ce qui tendrait à montrer que l'on peut supposer l'électron de recul libre.

Pour la sylvine, les résultats des calculs de Freeman sont les suivants :

$X.10^{-8}$ cm	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,8
P_c	0	.116	.284	.411	.499	.561	.610	.653	.726

2ème Partie

APPAREILLAGE, MESURES ET INTERPRETATION DES RESULTATS

I Appareillage et mesures

II Résultats et Interprétation

I - APPAREILLAGE ET MESURES

I - DISPOSITIF DE MESURE

I.I - Tube à rayons X et systèmes de comptage.

L'appareil appelé "spectrophotomètre" est d'un type analogue à ceux utilisés par Laval [23] et ses élèves : Olmer [30], Curien [31], Mériel [et Cribier [25], à ceci près, qu'il peut fonctionner de façon automatiqu et à base température.

Un faisceau monochromatique de rayons X tombe sur le cristal réglé sur un goniomètre (fig.I6).

Les mesures consistent à comparer, à l'aide d'un récepteur, l'intensité diffusée par le cristal dans une direction déterminée, à l'intensité du faisceau incident.

Le tube de rayons X est un tube scellé à anticathode de molybdène dont on utilise les radiations Kα de longueur d'onde moyenne $\lambda = 0,710$ Å

Un monochromateur à lame de quartz courbée permet d'isoler la longueur d'onde choisie.

La tension d'excitation du tube doit être inférieure à celle qui fait apparaître dans le spectre d'émission la radiation de longueur d'onde $\lambda/2$ qui n'est pas supprimée par le monochromateur.

Nous n'avons donc pas

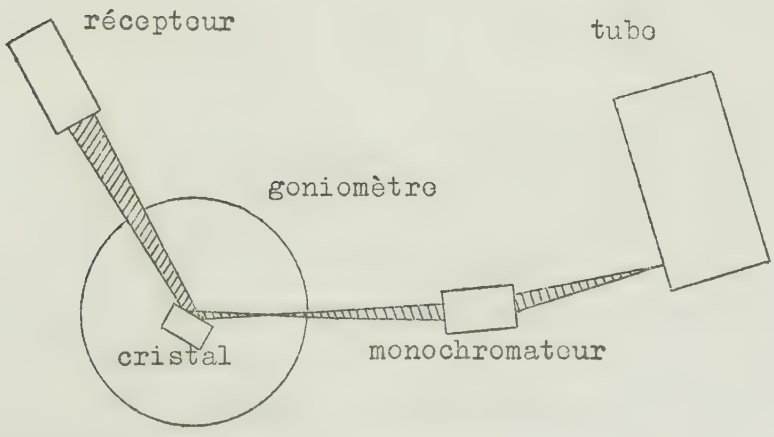


Fig. I6

dépassé la tension de 30 kV, l'harmonique 2 apparaissant dans le fond continu à partir de 34 kV.

Nous avons mesuré les intensités à l'aide d'un compteur de Geiger-Müller type Anton 202 à fenêtre de mica de 1,4-2 mg/cm^2, rempli de krypton à la pression de 15 cm Hg, dont nous avons vérifié la proportionalité des taux de comptage aux intensités reçues pour des flux allant jusqu'à 3000 coups par minute environ.

Pour mesurer le flux incident avec le compteur, on utilise un absorbant qui réduit l'intensité du faisceau. L'absorbant, constitué par une plaque d'aluminium de 8,03 mm. d'épaisseur, a été étalonné à l'aide d'une chambre d'ionisation associée à un électromètre de Lindemann monté en hétérostatique symétrique; son pouvoir absorbant est de $1,5.10^{-5}$ à 2% près.

1.2 - Enregistrement automatique.

L'intensité du faisceau de rayons X incidents fluctue dans le temps. Ces fluctuations sont considérablement diminuées si on prend la précaution d'intercaler un stabilisateur de tension entre le réseau et l'alimentation du tube à rayons X. Les légères fluctuations qui subsistent peuvent toutefois entraîner des erreurs dans la mesure des flux diffusés. Pour s'affranchir de telles erreurs nous avons utilisé un compteur de Geiger-Müller placé verticalement au-dessus du faisceau incident recevant ainsi une partie du flux diffusé par l'air. Après étalonnage l'indication de ce compteur, dit "compteur pilote", fournit une mesure du nombre de photons incidents ayant frappé le cristal.

Ce procédé en évitant la présence continuelle d'un expérimentateur surveillant le débit du tube a permis de réaliser un dispositif de mesure et d'enregistrement automatique du flux diffusé. Un dispositif mécanique, en déplaçant simultanément le cristal et le récepteur, fait déplacer automatiquement l'extrémité du vecteur de diffusion dans le réseau polaire.

Un programme constitué par un combinateur permet de décrire le cycle suivant :

1 - mise en marche, puis arrêt après un temps déterminé, des

échelles de comptage associées au récepteur et au pilote.

2 - impression des résultats.

3 - remise à zéro des échelles.

4 - mise en marche d'un moteur commandant la rotation des platines du goniomètre pour amener l'extrémité du vecteur de diffusion en une position voisine déterminée.

1.3 - Dispositif de refroidissement.

Pour étudier l'effet Compton et les ondes élastiques il est nécessaire de porter le cristal à deux températures différentes.

Afin de réduire au maximum l'agitation thermique et de rendre prépondérante la diffusion par effet Compton, il faut porter le cristal à la température la plus basse possible.

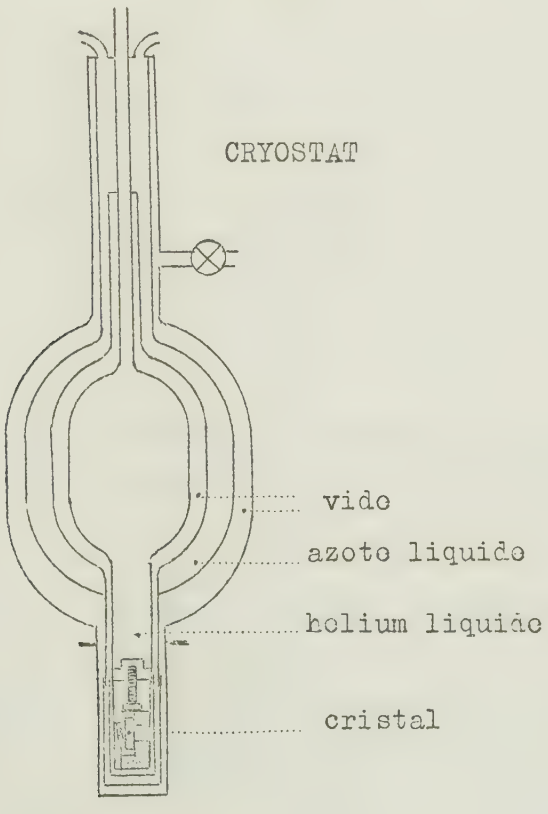


Fig. I7

Pour déterminer avec précision les fréquences des ondes élastiques il faut que le pouvoir diffusant du 1er ordre soit suffisamment important et les pouvoirs diffusants d'ordre supérieur réduits le plus possible.

Pour mesurer l'effet Compton nous avons choisi d'opérer à la température d'ébullition de l'hélium et pour déterminer les fréquences des ondes élastiques nous avons choisi la température d'ébullition de l'azote.

Pour refroidir le cristal nous disposions d'un cryostat produit par Superior Air Products sur lequel nous avons fait quelques transformations (fig.I7). Le cristal, dont la face taillée est verticale et passe par l'axe du goniomètre, est maintenu en contact thermique très étroit soit avec l'hélium, soit avec l'azote liquide contenu dans l'enceinte intérieure du cryostat; il est entouré de deux écrans thermiques, le premier à la même température que lui et le second à la température d'ébullition de l'azote. Le tout est à l'intérieur d'une enceinte dans laquelle on a fait le vide, ce qui en supprimant les pertes par convection évite les diffusions parasites.

Les fenêtres qui permettent le passage des rayons X sont en aluminium ce qui supprime le rayonnement de fluorescence par ailleurs très faible.

2 - LE POUVOIR DIFFUSANT

2.I - Expression du pouvoir diffusant.

Du rapport $\frac{n}{N}$ du nombre de photons diffusés dans un angle solide déterminé autour d'une direction de diffusion donnée on déduit le pouvoir diffusant, c'est-à-dire le rapport entre l'énergie diffusée par un électron du cristal et celle diffusée par un électron libre (J.J. Thomson) dans le même angle solide autour de la direction de diffusion considérée.

Ce pouvoir diffusant a pour expression (23)

$$P = \frac{n}{N} \quad \frac{\gamma_e}{\varpi \, \Delta\Omega}\left(1 + \frac{\sin a}{\sin b}\right)$$

γ_e coefficient d'absorption du cristal rapporté à un électron.

ϖ intensité diffusée par un électron libre dans les conditions de la photométrie.

a , b angles des rayons moyens incident et diffusé avec la face cristalline.

$\Delta\Omega$ angle solide délimitant le faisceau diffusé qui pénètre dans le récepteur.

2.2 - Corrections de divergence.

Le pouvoir diffusant ainsi mesuré est un pouvoir diffusant moyen du fait de l'ouverture des faisceaux incident et diffusé. En considérant tous les couples possibles de rayons incident et diffusé, on définit un ensemble de pôles de diffusion contenu dans un volume borné qui constitue le domaine de divergence.

Quelles sont les erreurs qu'entraîne l'existence de la divergence des faisceaux ?

Au voisinage du noeud du réseau réciproque la variation rapid de l'intensité du flux diffusé peut conduire à surestimer le pouvoir diffusant. Olmer [30] et Curien [31] ont proposé différentes corrections pour déduire dans ce cas le pouvoir diffusant vrai du pouvoir diffusant mesuré. Pour toutes nos mesures nous avons vérifié que ces corrections étaient négligeables.

Une autre conséquence de l'étendue du domaine de divergence est que la contribution des ondes longitudinales et celle des ondes transversales ne sont pas égales à celles calculées en supposant le domaine de divergence ponctuel. Tous les calculs que nous avons faits montrent qu'en opérant ainsi on a tendance à sous-estimer les fréquences optiques longitudinales de $3°/_{ooo}$ et de sur-estimer les fréquences optiques transversales de $2°/_{oo}$ pour des oscillations pilotées par les vecteurs d'ondes les plus petits que nous avons considérés ($S = \sqrt{3}/10.d$).

Ces corrections sont donc, elles aussi, négligeables.

2.3 - Précision sur la mesure du pouvoir diffusant.

Grâce à notre appareil automatique nous avons pu répéter un très grand nombre de fois chaque point expérimental et réduire ainsi l'erreur probable sur $\frac{n}{N}$ à environ 2% .

Le coefficient d'absorption μ_o de la sylvine a été mesuré par Laval [23] à 1% .

L'angle solide dans lequel on mesure la diffusion est déterminé à 0,5% près.

L'erreur sur le terme $1 + \frac{\sin a}{\sin b}$ est négligeable.

Quand on utilise des cristaux taillés dans des directions autres que celles des clivages on risque de majorer la diffusion. Nous avons vérifié que l'intensité du flux diffusé n'augmentait pas de 1% en polissant la face cristalline à l'aide de papier abrasif de plus en plus fin, le cristal était ensuite trempé une seconde dans l'eau distillée, puis lavé à l'alcool absolu.

L'ensemble de ces erreurs conduit à admettre une erreur probable d'environ 4% sur la valeur du pouvoir diffusant mesuré. Il faut noter que seule l'erreur sur le rapport $\frac{n}{N}$ varie d'une mesure à l'autre, les autres erreurs affectent la valeur du pouvoir diffusant de la même manière pour toutes les mesures.

II - RESULTATS ET INTERPRETATION

1 - EFFET COMPTON

1.1 - Interprétation des résultats.

Même à la température d'ébullition de l'hélium, on ne peut éteindre complètement l'agitation thermique, aussi est-il nécessaire de calculer le pouvoir diffusant du 1er ordre afin de le retrancher des mesures de diffusion. Le calcul a été fait en prenant pour modèle un champ de forces avec une charge effective égale à 0,32 fois celle de l'électron, en accord avec les premiers résultats que nous avions obtenus [32]. Ce calcul nous a permis de sélectionner les points les plus favorables à la détermination du pouvoir diffusant dû à l'effet Compton.

1.2 - Précision sur la mesure de P_c.

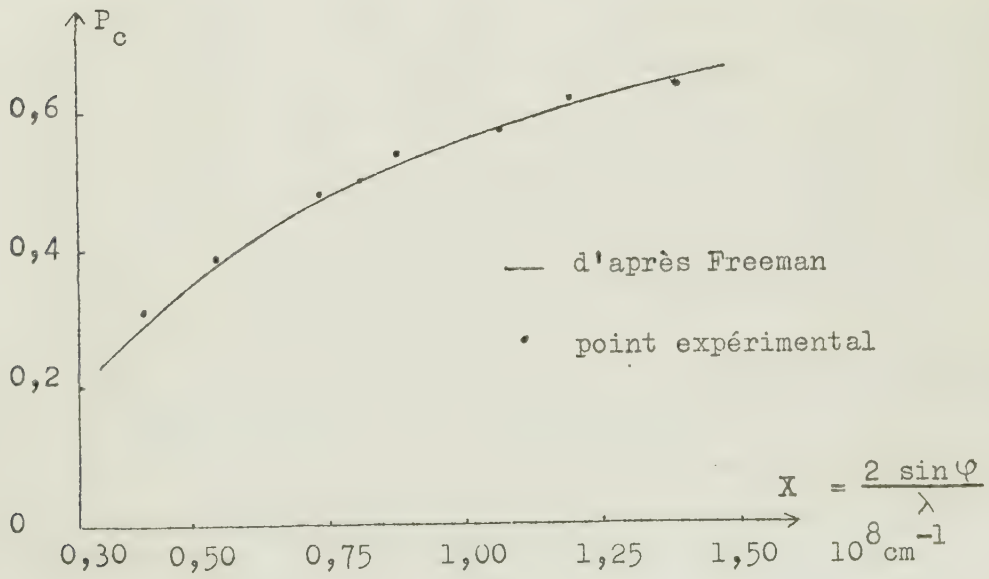
Le pouvoir diffusant global mesuré à 4% près, et l'erreur sur P_1 étant probablement très faible, P_c est déterminé avec une erreur de l'ordre de 5 à 6%.

1.3 - Résultats des mesures.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous. Nous avons indiqué pour chaque point les coordonnées de $\overrightarrow{X}$ dans le réseau réciproque et la valeur de son module.

$\vec{X}$ (k, 0, 0)		P	P_1	P_c
k	X $\times 10^{-8}$ cm			
2,6	0,420	0,41	0,10	0,31
3,4	0,550	0,51	0,13	0,38
4,6	0,743	0,64	0,16	0,48
5,0	0,808	0,74	0,24	0,50
5,4	0,873	0,72	0,18	0,54
6,6	1,067	0,77	0,20	0,57
7,4	1,196	0,83	0,21	0,62
8,6	1,390	0,85	0,21	0,64

Afin de comparer nos résultats à ceux calculés par Freeman nous avons tracé la courbe en trait plein (fig. 18) représentant les résultats de Freeman et porté sur le même graphique nos points expérimentaux. Les écarts sont très inférieurs aux erreurs expérimentales.



Pouvoir diffusant dû à l'effet Compton dans K Cl

2 - FREQUENCES DES OSCILLATIONS

2.1-Hypothèses nécessaires à l'interprétation

Dans la première partie (III.2.1) nous avons montré comment se simplifie l'expression du pouvoir diffusant du premier ordre lorsque le pôle de diffusion se déplace sur un axe de symétrie ternaire. On peut en effet, dans ce cas, isoler la contribution d'un seul type d'onde, longitudinale ou transversale et écrire P_1 sous la forme

$$\frac{|\vec{X}|^2}{(Z_1+Z_2)(\rho_1+\rho_2)}\left\{(f_1H_1c_{1A}+\varepsilon f_2H_2c_{2A})^2\frac{E_A}{\nu^2_A}+(f_1H_1c_{10}+\varepsilon f_2H_2c_{20})^2\frac{E_0}{\nu^2}\right.$$

Dans cette expression figurent 6 grandeurs inconnues, deux fréquences et quatre coefficients d'amplitude. Ces six grandeurs ne sont pas indépendantes, elles sont reliées par trois relations que nous avons établies dans la première partie (II.2.2.3).

Comme l'a souligné Mériel [21], mesurer le pouvoir diffusant en trois points tels que le vecteur d'onde des oscillations responsables de la diffusion du premier ordre soit le même, conduit à des résultats décevants du fait de la précision limitée des mesures photométriques. Aussi sommes-nous contraints de faire certaines hypothèses pour tirer des renseignements de la connaissance du pouvoir diffusant en un seul point.

Comme nous n'avons qu'une relation liant les trois grandeurs inconnues il faut se donner deux autres relations.

2.1.1 - Première méthode.

Le rapport des amplitudes $\left(\frac{a_1}{a_2}\right)_0$ part de $-\frac{\gamma_2}{\gamma_1}$ pour $\left|\vec{S}\right| = 0$ avec une tangente parallèle à l'axe des abscisses et atteint zéro pour $\left|\vec{S}\right| = \frac{\gamma_3}{2d}$, en limite de zone. Nous pouvons adopter, comme fait Mériel [27], une loi de variation parabolique qui satisfait à ces conditions et écrire :

$$\left(\frac{a_1}{a_2}\right)_0 = \frac{\gamma_2}{\gamma_1}\left(\frac{4\,d^2\left|\vec{S}\right|^2}{3} - 1\right)$$

Il reste encore comme inconnues les deux fréquences ν_A et ν_0. Or dans les zones de coordonnées paires, la contribution acoustique étant prepondérante, on peut évaluer approximativement la contribution optique en supposant ν_0 constante et égale à la fréquence d'absorption infra-rouge. Les fréquences acoustiques obtenues permettent de déterminer ensuite les fréquences optiques dans les zones impaires, et ainsi par approximations successives on calcule ν_A et ν_0.

C'est cette méthode que nous avons employée pour obtenir le spectre de vibration publié récemment [30].

Il faut souligner le fait que si cette méthode d'interprétation a l'avantage de ne rien présupposer de particulier sur le champ de force, par contre les approximations successives ne portant que sur ν_A et ν_0, on ne retouche jamais le rapport des amplitudes qui reste fixé de façon tout à fait arbitraire.

2.1.2 - Deuxième méthode.

Nous pouvons séparer la contribution acoustique de la contribution optique en supposant qu'on un point donné on ait la même proportion des deux contributions que celle calculée à l'aide de notre

matrice de Fourier. On évalue ensuite les fréquences optiques et acoustiques en considérant à chaque fois la contribution prépondérante et en utilisant les valeurs des coefficients d'amplitude donnés par la matrice de Fourier. Si le spectre obtenu n'est pas en accord avec les prévisions théoriques que nous avons faites on calcule une nouvelle valeur de la charge effective e^* ce qui, en modifiant notre matrice de Fourier, nous permet de retoucher le spectre des fréquences, et ainsi de suite.

Pour appliquer cette méthode il est nécessaire de disposer d'un modèle susceptible de retrouver les résultats experimentaux et dans lequel figure au moins un paramètre.

Afin d'utiliser cette méthode nous allons indiquer comment, à partir de la valeur du rapport $\rho = \frac{\nu'_{oL}}{\nu_{oT}}$, on peut calculer une charge effective e^*. (33)

Lorsque l'on considère que le champ de force qui règne à l'intérieur d'un cristal est la superposition d'un champ tensoriel et d'un champ coulombien on peut écrire (1ère P.II.4.4.)

$$\nu^2_{oL} = \nu^2_{oL\ t} + \nu^2_{oL\ c}$$

$$\nu^2_{oT} = \nu^2_{oT\ t} + \nu^2_{oT\ c}$$

Le dédoublement de la fréquence optique principale étant dû aux interactions coulombiennes on a toujours $\nu^2_{oL\ t} = \nu^2_{oT\ t}$.

Le calcul de $\nu^2_{oT\ c}$ a déjà été effectué dans la première partie (II.4.4.), celui de $\nu^2_{oL\ c}$ est identique, seule la valeur de la polarisation est différente.

Notons que pour calculer $\nu^2_{o\ c}$ on prend $\vec{S}$ infiniment petit mais non nul, tandis que pour $\nu^2_{o\ t}$ on prend $\vec{S} = 0$, Γ_t étant continue en ce point.

On a donc :

$$\nu^2_{oL\ c} = + \frac{2}{3\pi} \frac{e^{*2}}{v} \frac{\mu_1+\mu_2}{\mu_1 \mu_2}$$

$$\nu^2_{oT\ c} = - \frac{1}{3\pi} \frac{e^{*2}}{v} \frac{\mu_1+\mu_2}{\mu_1 \mu_2}$$

En portant ces valeurs dans l'expression

$$\frac{\nu^2_{cL} - \nu^2_{cT}}{\nu^2_{oT}} = \rho^2 - 1$$

on en tire la relation que nous cherchions

$$e^* = \nu_{oT} \sqrt{\frac{\pi v \mu_1 \mu_2}{\mu_1 + \mu_2} (\rho^2 - 1)}$$

ν_{oT} est pris égal à la fréquence d'absorption infra-rouge.

Cette expression diffère légèrement de celle que trouve Szigeti par un autre procédé [14]. Si on admet le résultat de Lyddane, Sachs et Teller [9], on passe de la formule de Szigeti à celle-ci en remplaçant $\frac{n^2+2}{3} e^*$ par $n e^*$ où n est l'indice de réfraction.

Pour la très grande majorité des cristaux ioniques l'écart des valeurs des charges effectives ainsi calculées est inférieure à 6%.

La différence entre les deux expressions tient à une différence dans les hypothèses qui ont permis de les établir. Szigeti considère la polarisation du milieu cristallin comme la somme d'une polarisation de haute fréquence qui correspond aux mouvements des électrons seuls et d'une polarisation de basse fréquence qui correspond aux mouvements globaux des ions et aux déplacements relatifs des couches électroniques par rapport aux noyaux. L'interaction des mouvements électroniques et atomiques dans la polarisation de basse fréquence est séparée en effets à longue distance et effets à courtes distances. Pour Szigeti la charge effective ne dépend que des interactions dipolaires à courtes

distances. Dans notre modèle les ions sont supposés ponctuels et nous leur attribuons une charge effective différente de l'unité afin de rendre compte de la valeur de dédoublement de la fréquence optique principale. Notre charge effective n'intervient au contraire que dans les interactions à longue distance.

Notons que l'expression de la charge effective que nous avons trouvée est valable pour tous les cristaux ioniques comportant deux atomes par maille élémentaire.

2.2 - Résultats expérimentaux

Pour l'interprétation de ces résultats nous avons utilisé la deuxième méthode. Dans les tableaux figurent les pourcentages des contributions optiques aux pouvoirs diffusants du 1er ordre que nous avons adoptés (colonne %).

Les facteurs de Debye-Waller ont été calculés d'après les données des "Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen".

Les facteurs de structure tirés des mêmes tables ont été calculés par la méthode de Hartree.

P_c est déduit de nos mesures et correspond aux valeurs de Freeman.

2.2.1 - Précision sur les fréquences des oscillations.

P est mesuré nous l'avons dit à 4% près. Si nous admettons que les erreurs sur P_c et P_2 sont négligeables, P . est déterminé avec une erreur de l'ordre de 10 à 12%, ce qui entraîne une erreur à peu près égale sur les fréquences autour de $4,5.10^{12}$ s^{-1} à 77° K.

2.2.2 - Ondes longitudinales

Le vecteur de diffusion $\vec{X}$ mené à partir de l'origine du réseau polaire est dirigé suivant un axe de symétrie ternaire, (3+k, 3+k, 3+k) sont les coordonnées numériques de son extrémité. Les coordonnées numériques du vecteur d'onde $\vec{S}$ sont donc (k, k, k).

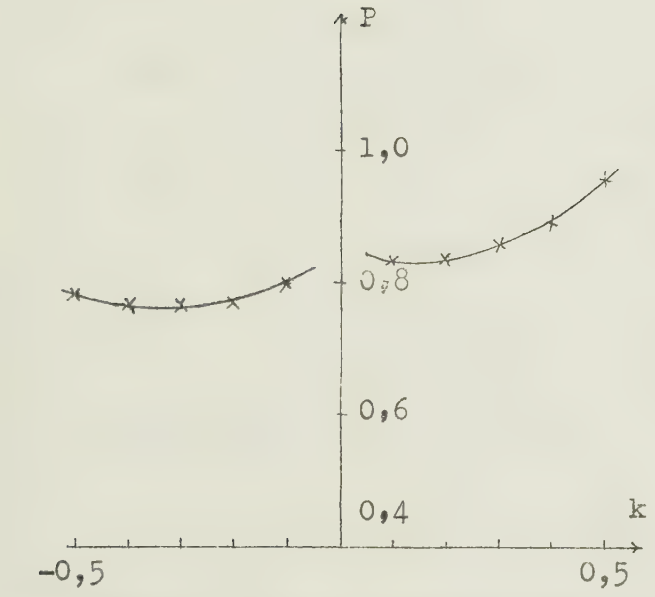
k	P	P_c	P_2	P_1	%	$\nu \times 10^{-12}$ s.
- 0,5	0,78	0,46	0,03	0,29	44,6	4,45
- 0,4	0,77	0,47	0,03	0,27	97,1	4,66
- 0,3	0,77	0,48	0,03	0,26	98,6	4,84
- 0,2	0,77	0,49	0,03	0,25	98,7	5,02
- 0,1	0,80	0,50	0,03	0,27	97,5	4,85
+ 0,1	0,83	0,52	0,04	0,27	98,6	4,91
+ 0,2	0,84	0,53	0,04	0,27	99,4	4,95
+ 0,3	0,86	0,54	0,04	0,28	99,3	4,90
+ 0,4	0,89	0,55	0,04	0,30	98,2	4,80
+ 0,5	0,96	0,56	0,05	0,35	47,4	4,32

2.2.3 - Ondes transversales

Les coordonnées numériques du vecteur de diffusion $\vec{X}$ mené à partir de l'origine du réseau polaire sont (3+k, 3+k, 3-k). En tenant compte de la symétrie par rapport au plan 001, les coordonnées numériques du vecteur d'onde $\vec{S}$ des oscillations thermiques sont encore (k, k, k).

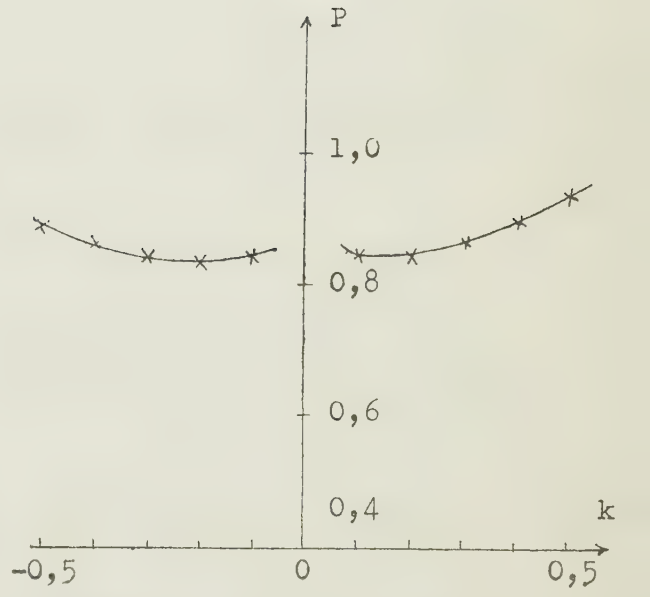
k	P	P_c	P_2	P_1	%	$\nu \times 10^{-12}$ s
- 0,5	0,89	0,50	0,03	0,36	45,0	3,92
- 0,4	0,87	0,50	0,03	0,34	94,7	4,02
- 0,3	0,85	0,50	0,03	0,32	94,1	4,21
- 0,2	0,84	0,51	0,03	0,30	92,3	4,44
- 0,1	0,85	0,51	0,03	0,31	88,7	4,40
0,1	0,85	0,52	0,03	0,30	86,0	4,53
0,2	0,85	0,52	0,04	0,29	85,8	4,58
0,3	0,87	0,52	0,04	0,31	84,3	4,33
0,4	0,90	0,53	0,04	0,33	82,3	4,11
0,5	0,94	0,53	0,04	0,37	39,1	3,83

Fig. 19

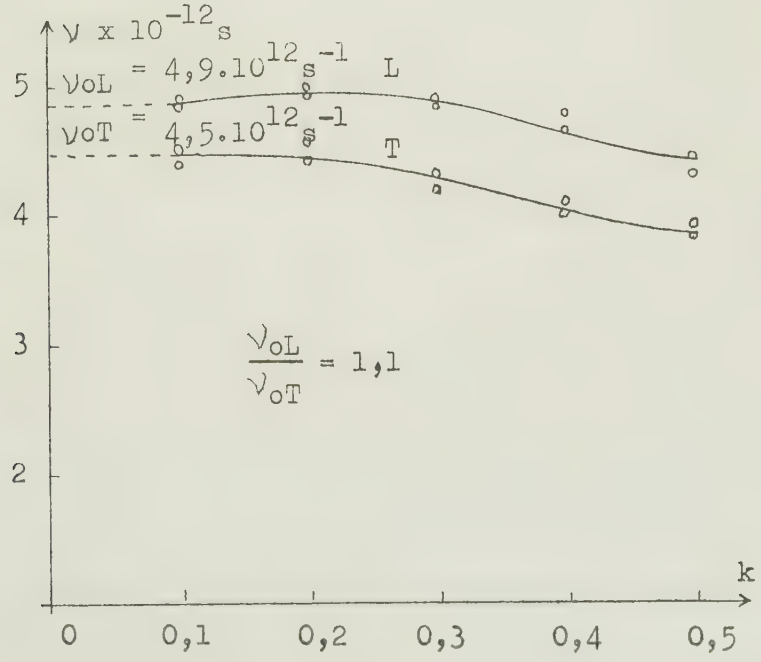


Etude des ondes longitudinales
Pouvoir diffusant total $\vec{X}$ (3+k,3+k,3+k)
T = 77° K

Fig. 20



Etude des ondes transversales
Pouvoir diffusant total $\vec{X}$ (3+k,3+k,3-k
T = 77° K



Dispersion des fréquences à T = 77° K $\vec{S}$(k,k,k) // A
courbes expérimentales (branches optiques)

Fig. 21

Pour chaque photométrie nous avons construit la section du domaine de divergence par le plan horizontal de symétrie des faisceaux. Pour toutes nos expériences ce plan coïncide avec le plan 110.

Comme le montre la fig. 22, les parallélogrammes ont une forme allongée; ceci correspond à une divergence horizontale du faisceau diffusé supérieure à la divergence horizontale du faisceau incident.

2.2.4 - Observations sur les résultats expérimentaux.

En extrapolant les courbes de dispersion des fréquences jusqu'à $\left|\vec{S}\right| = 0$, on trouve :

$$\nu_{oL} = 4,9 \quad 10^{12} \ s^{-1}$$

$$\nu_{oT} = 4,5 \quad 10^{12} \ s^{-1}$$

soit un rapport $\frac{\nu_{oL}}{\nu_{oT}} = 1,1$, auquel correspond, d'après la formule que nous avons établie, une charge effective : $e^* = 0,32\ e$.

Ce résultat ne confirme pas les théories de Lyddane, Sachs et Teller qui prévoient, nous l'avons dit, un rapport égal à 1,48. Ce désaccord ne peut pas être imputé aux erreurs expérimentales : le rapport $\frac{\nu_{oL}}{\nu_{oT}}$ est en effet déterminé avec une précision à peu près égale à celle que l'on obtient sur les fréquences des oscillations, de nombreuses causes d'erreurs sur la mesure du pouvoir diffusant affectant toutes les mesures de la même manière. La grandeur directement mesurée étant le pouvoir diffusant global $P = P_c + P_1 + P_2$ nous avons rassemblé dans les tableaux ci-dessous, les valeurs de P mesurées expérimentalement, celles calculées pour $e^* = 0,8\ e$ et celles calculées pour $e^* = 0,32\ e$, afin de comparer les différents résultats.

Section des domaines de divergence par le plan 1 1 0

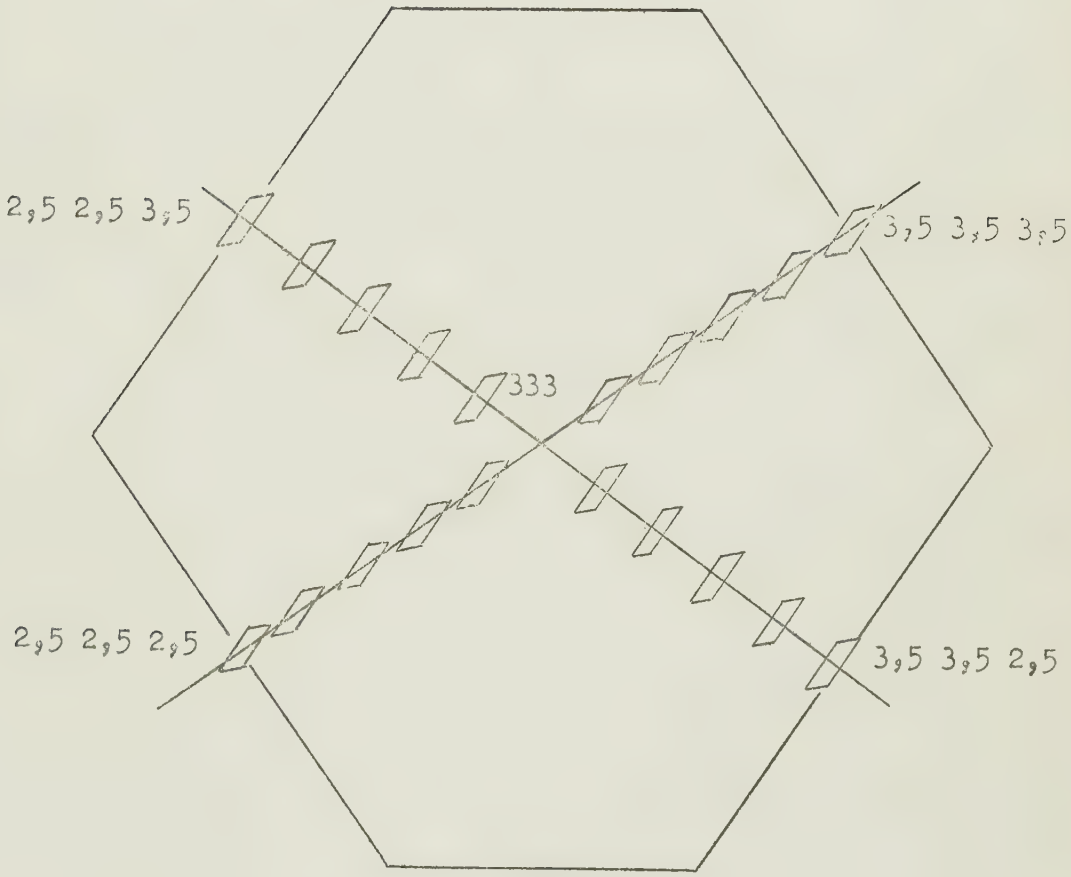


Fig. 22

Divergence horizontale du faisceau incident : 0,0073 radian

Divergence horizontale du faisceau diffusé : 0,0164 radian

Ondes longitudinales

k	-0,5	-0,4	-0,3	-0,2	-0,1	+0,1	+0,2	+0,3	+0,4	+0,5
$P_{mes.}$	0,78	0,77	0,77	0,77	0,80	0,83	0,84	0,86	0,89	0,96
$P_{calc.}$ 0,80	0,70	0,69	0,69	0,70	0,72	0,75	0,76	0,77	0,80	0,86
$P_{calc.}$ 0,32	0,79	0,78	0,78	0,78	0,80	0,83	0,85	0,87	0,91	0,95

Ondes transversales

k	-0,5	-0,4	-0,3	-0,2	-0,1	+0,1	+0,2	+0,3	+0,4	+0,5
$P_{mes.}$	0,89	0,87	0,85	0,84	0,85	0,85	0,85	0,87	0,90	0,94
$P_{calc.}$ 0,80	0,93	0,87	0,85	0,85	0,84	0,85	0,86	0,87	0,90	0,95
$P_{calc.}$ 0,32	0,96	0,89	0,86	0,85	0,85	0,86	0,87	0,89	0,93	0,99

La valeur de la charge effective influence assez peu la valeur de P correspondant à l'étude des ondes transversales et il y a bon accord entre $P_{mes.}$ et $P_{calc.}$ pour $e^{*} = 0,80\ e$ et $e^{*} = 0,32\ e$.

Pour les ondes longitudinales il n'en est pas de même.

$P_{mes.}$ est ~~symétriquement~~ systématiquement supérieur de 10 à 12% à $P_{calc.}$ pour $e^* = 0,8$ tandis que l'accord entre $P_{mes.}$ et $P_{calc.}$ pour $e^* = 0,32\ e$ est très bon.

Il faut noter que la valeur ρ du rapport des fréquences optiques principales étant connue avec une certaine erreur, l'erreur que l'on commet sur e^* est bien plus grande, en effet on a :

$$\frac{\Delta e^*}{e^*} = \frac{\rho^2}{\rho^2 - 1} \frac{\Delta \rho}{\rho}$$

ce qui signifie que si $\rho = 1,1$ à 10% près, $e^* = 0,32\ e$ à environ 60% près.

Bien que plus faible que celui prévu théoriquement, le dédoublement de la fréquence optique principale existe et il rend nécessaire l'introduction des interactions coulombiennes à longue distance.

En prenant $e^* = 0,32\ e$, les valeurs des parties tensoriel les des constantes de rappel entre ions sont, en conservant les notations de la 1ère partie :

$$\alpha = 12,375 \cdot 10^3 \text{ dyne cm}^{-1}$$
$$\beta = 0,281 \cdot 10^3 \quad " \quad "$$
$$b = 0,880 \cdot 10^3 \quad " \quad "$$
$$\gamma = 0,066 \cdot 10^3 \quad " \quad "$$

On remarquera que γ est environ douze fois plus petit que lui-même quatorze fois plus petit que α , ce qui montre l'existence d'un rayon d'action sensible réduit pour les forces non-coulombiennes et permet de limiter les développements des termes de la matrice de Fourier "tensorielle" Γ_t .

Pour un vecteur d'onde $\vec{S}$ (k,k,k) dirigé suivant un axe de symétrie ternaire, à 77° K, les valeurs des éléments de la matrice de

Fourier sont rassemblés dans les tableaux suivants, où l'unité est 10^{25} cgs.

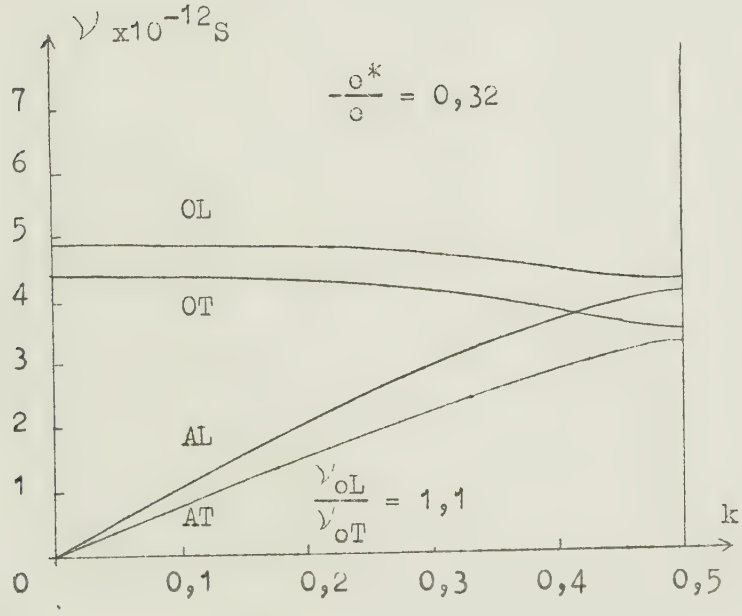
k	$\gamma^{11}_{\alpha\alpha}$	$\gamma^{22}_{\alpha\alpha}$	$\gamma^{12}_{\alpha\alpha}$	$\gamma^{11}_{\alpha\beta}$	$\gamma^{22}_{\alpha\beta}$	$\gamma^{12}_{\alpha\beta}$
0,1	- 41,72	- 45,97	+ 40,55	- 3,00	- 3,31	+ 2,45
0,2	- 44,44	- 48,97	+ 34,32	- 4,28	- 4,71	+ 1,92
0,3	- 47,78	- 52,65	+ 24,79	- 5,84	- 6,44	+ 1,26
0,4	- 50,49	- 55,64	+ 12,96	- 7,11	- 7,84	+ 0,60
0,5	- 51,53	- 56,78	0	- 7,60	- 8,38	0

En résolvant les équations aux valeurs propres on obtient les fréquences des oscillations thermiques se propageant suivant un axe ternaire et le rapport des amplitudes des oscillations des deux ions K^+ et Cl^- .

Les résultats groupés dans les tableaux ci-dessous sont représentés sur les fig. 23 et 24.

k	$\nu_{OL} \times 10^{-12}$ s	$\nu_{AL} \times 10^{-12}$ s	$\nu_{OT} \times 10^{-12}$ s	$\nu_{AT} \times 10^{-12}$ s
0	4,85	0	4,41	0
0,1	4,92	1,08	4,47	0,80
0,2	4,88	2,10	4,34	1,58
0,3	4,77	2,99	4,14	2,28
0,4	4,54	3,68	3,84	2,90
0,5	4,31	4,11	3,50	3,34

k	$(a_1/a_2)_{OL}$	$(a_1/a_2)_{AL}$	$(a_1/a_2)_{OT}$	$(a_1/a_2)_{AT}$
0	- 0,908	+ 1,000	- 0,908	+ 1,000
0,1	- 0,903	+ 1,005	- 0,905	+ 1,004
0,2	- 0,888	+ 1,023	- 0,895	+ 1,015
0,3	- 0,853	+ 1,065	- 0,870	+ 1,044
0,4	- 0,757	+ 1,200	- 0,798	+ 1,139
0,5	0	+ ∞	0	+ ∞



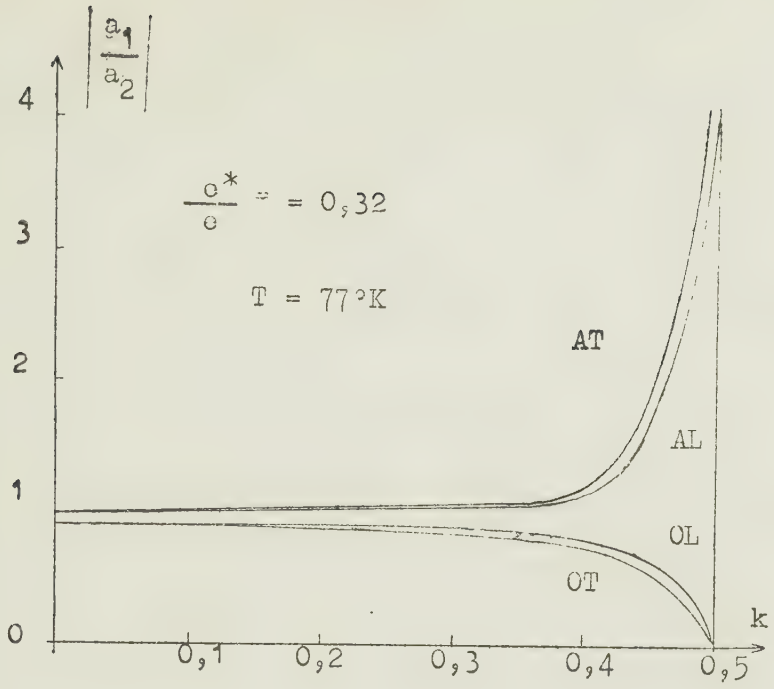
-Courbes de dispersion des fréquences -

T = 77°K $\quad \vec{S}(k,k,k) \;//\; A_3$

Fig. 23

Il est intéressant de noter que si la valeur de la charge effective modifie de façon très sensible le spectre des fréquences (fig. 6 et 23), elle ne modifie pratiquement pas le rapport des amplitudes (fig. 7 et 24).

La valeur de ν_{oT} que nous avons obtenue expérimentalement est supérieure de 2% à la fréquence d'absorption infra-rouge. Cet écart, largement dans les limites de notre évaluation de l'erreur maximum, donne une idée de la valeur



-Rapport des amplitudes des oscillations -
$\vec{S}(k,k,k) \;//\; A_3$

Fig. 24

de l'erreur probable avec laquelle sont déterminées les fréquences des oscillations thermiques des ions.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Max BORN : Dynamik der Kristallgitter, 1915, Leipzig.
Atomtheorie des festen Zustandes, 1923, Leipzig.

(2) J. LAVAL : L'état solide
9ème Congrès de Physique Solvay, Stoops Bruxelles 1952, p. 273 .

(3) J. LAVAL : L'agitation thermique des atomes dans le milieu cristallin.
J. Phys. Rad., 20, 1959, 1 et 449.

(4) J. LAVAL : L'élasticité du milieu cristallin (I)
J. Phys. Rad., 18, 1957, 247.

(5) F.G. FUMI : Physical properties of crystals - the direct inspection method.
Acta Cryst., 5, 1952, 44.

(6) H. JURETSCHKE : Transformation properties of the physical constants of crystals.
Acta Cryst., 5, 1952, 148.

(7) R.H. LYDDANE - K.F. HERZFELD : Lattice vibrations in polar crystals
Phys. Rev., 54, 1938, 846.

(8) H. FRÖHLICH - N.F. MOTT : The mean free path of electrons in polar crystals.
Proc. Roy. Soc., A 171, 1939, 496.

(9) R.H. LYDDANE - R.G. SACHS - E. TELLER : On the polar vibrations of alkali halides.
Phys. Rev., 59, 1941, 673.

(10) Kun HUANG : On the interaction between the radiation field and ionic crystals.
Proc. Roy. Soc., A 208, 1951, 352.

(11) E.W. KELLERMANN : Theory of the vibrations of the sodium chloride lattice.
Phil. Trans. Roy. Soc., 238, 1940, 513.

(12) M. IONA : On the distribution of lattice vibrations of the KCl crystal.
Phys. Rev., 60, 1941, 822.

(13) S.O. LUNDQVIST - V. LUNDSTRÖM - E. TENERZ et I. WALLER :
On the lattice vibrations and specific heat of KCl and NaCl at low temperatures.
Ark. för Kysik 15, 1959, 193.

(14) B. SZIGETI : Polarisability and dielectric constant of ionic crystals.
Trans. Faraday Soc., 45, 1949, 155.

(15) N. BOCCARA : Champ de forces du milieu cristallin et matrice de Fourier des halogénures alcalins.
Comptes Rendus 251, 1960, 2505.

(16) P.P. EWALD : Die Berechnung optischer und elektrostatisher Gitter potentiale.
Ann. d. Phys., 64, 1921, 253.

(17) H. FRÖHLICH: Theory of dielectrics.
At the Clarendon Press, Oxford 1950.

(18) M. HASS : Fundamental Lattice Absorption Frequency in NaCl and KCl
Bull. Am. Phys. Soc., 4, 1959, 142.

(19) M.H. NORWOOD - C.V. BRISCOE : Elastic constants of Potassium Iodid and Potassium chloride.
Phys. Rev., 112, 1958, 45.

(20) J. LAVAL: Diffusion des Rayons X par les cristaux.
Bull. Soc. Fr. Minér., 64, 1941, 1.

(21) P. MERILL : Etudes des ondes élastiques dans le sel gemme.
(Thèse) non publiée.

(22) K. ALEXOPOULOS et G. BROGREN : Evidence of a band structure in the Compton radiation from solids.
Arkiv för Fysik 6, 1953, 213.

(23) J. LAVAL : Etude expérimentale de la diffusion des rayons X par les cristaux. (Thèse).
Bull. Soc. Fr. Minér., 62, 1939, 137.

(24) H. CURIEN et C. DEROCHE : Intensité de la diffusion des rayons X par effet Compton dans l'aluminium.
Bull. Soc. Fr. Minér., 79, 1956, 102.

(25) D. CRIBIER : La diffusion des rayons X par l'agitation thermique et l'effet Compton dans la fluorine. (Thèse).
Ann. de Physique 13 (4), 1959, 333.

(26) C.B. WALKER: X-Ray Compton scattering for Al.
Phys. Rev., 103, 1956, 558.

(27) J. LAVAL : La diffusion des rayons X par effet Compton est moindre pour un atome engagé dans un cristal que pour le même atome libre.
Comptes Rendus 215, 1942, 278.

(28) J. LAVAL : Sur une explication possible de l'affaiblissement de l'effet Compton dans les cristaux.
Comptes Rendus 215, 1942, 359.

(29) A.J. FREEMAN : A study of the Compton Scattering of X-Rays. I, II.
Acta Cryst. 12, 1959, 274.
13, 1960, 190.

X-Ray Incoherent Scattering functions for Non-Spherical Charge distribution. I, II.
Acta Cryst. 12, 1959, 929.
13, 1960, 618.

(30) P. OLMER : Interaction photons-phonons et diffusion des Rayons X dans l'aluminium.
Bull. Soc. Fr. Minér., 71, 1948, 144.

(31) H. CURIEN : Etude des ondes élastiques dans le réseau cubique centré du fer .
Bull. Soc. Fr. Minér., 75, 1952, 197-343.

(32) N. BOCCARA : Fréquences des oscillations optiques longitudinales et transversales dans la sylvine à 140° K.
Comptes Rendus 250, 1960, 1025.

(33) N. BOCCARA : Charge effective des ions qui forment les cristaux d'halogénures alcalins. Dédoublement des fréquences des oscillations de la branche optique.
Comptes Rendus 251, 1960, 1485.

TABLE DES MATIERES

Page

INTRODUCTION I

Ière Partie : ETUDE THEORIQUE 2

I - Dynamique cristalline : Généralités 3

II - Application à la sylvine 7

I.- Influence de la symétrie du milieu cristallin 8

2.- La matrice de Fourier de la sylvine II

3.- Oscillations principales I7

4.- Etude d'un champ de forces simplifié 2I

III - La diffusion des Rayons X 34

I.- La diffusion par les ondes élastiques 34

2.- La diffusion Compton 49

2ème Partie : APPAREILLAGE, MESURES ET INTERPRETATION DES RESULTATS 5I

I - Appareillage et mesures 52

I.- Dispositif de mesures 52

2.- Le pouvoir diffusant 55

II - Résultats et interprétation 58

I.- Effet Compton 58

2.- Fréquences des oscillations 60

BIBLIOGRAPHIE 75

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

" Production des ultra-sons de très hautes fréquences "

Vu et approuvé :

Paris, le 21 Novembre 1961.

Le Doyen de la Faculté des Sciences

M. ZAMANSKY

Vu

t permis d'imprimer :

Recteur de l'Académie de Paris,

Jean ROCHE